

Anwendung von molekularen Calcium-Verbindungen in der Katalyse und der Wasserstoffspeicherung

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

der Fakultät für Chemie
der Universität Duisburg-Essen
vorgelegt von

Jan Spielmann
geboren in Mülheim

Mai 2010

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Januar 2007 bis Mai 2010 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Sjoerd Harder im Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Sjoerd Harder
 2. Gutachter: Prof. Dr. Stephan Schulz
 3. Gutachter: Prof. Dr. Matthias Westerhausen
- Vorsitzender: Prof. Dr. Thomas Schrader

Tag der Disputation: 20.7.2010

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Molekulare Calcium-Verbindungen	1
1.2	Der erste kohlenwasserstofflösliche Calciumhydrid-Komplex	4
1.3	Calcium-katalysierte Reaktionen.....	5
1.4	Wasserstoffspeicherung	8
1.5	Zielsetzung der Arbeit	10
1.6	Allgemeine Anmerkungen zum Experimentellen Teil	11
1.6.1	Allgemeine Arbeitstechnik.....	11
1.6.2	NMR-Spektroskopie.....	11
1.6.3	Kristallstrukturanalyse.....	12
1.6.4	Elementaranalyse.....	13
1.6.5	Gaschromatographie und Massenspektroskopie	13
1.6.6	Quantenmechanische Berechnungen.....	13
1.7	Literaturangaben	13
2	Calcium-vermittelte Hydroborierung von Alkenen mit Catecholboran.....	17
2.1	Einleitung.....	17
2.2	Experimente zur Calcium-katalysierten Hydroborierung von Alkenen	20
2.3	Die Reaktion von $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaH}(\text{THF})]_2$ mit Catecholboran.....	23
2.4	Synthese, Strukturen und Eigenschaften der Calciumborat-Komplexe.....	29
2.5	Zusammenfassung	33
2.6	Experimenteller Teil	34
2.7	Literaturangaben	39
3	Reduktionen von Ketonen: Stöchiometrische Reaktionen und katalytische Hydrosilylierung.....	41
3.1	Einleitung.....	41

3.2	Stöchiometrische Reaktionen.....	42
3.3	Katalytische Hydrosilylierung von Ketonen.....	46
3.4	Mechanismus der Hydrosilylierung von Ketonen.....	49
3.5	Zusammenfassung.....	53
3.6	Experimenteller Teil.....	54
3.7	Literaturangaben.....	61
4	Frühe Hauptgruppenmetall-Katalysatoren für die Hydrogenierung von Alkenen mit Wasserstoff	62
4.1	Einleitung	62
4.2	Stöchiometrische Reaktionen von gut definierten Organocalcium- Komplexen mit konjugierten Alkenen	64
4.3	Calcium-katalysierte Hydrogenierung von 1,1-Diphenylethylen	69
4.4	Katalytische Hydrogenierungen mit anderen Hauptgruppenmetall- Komplexen	72
4.5	Anwendungsbereich der Calcium-vermittelten Hydrogenierung von Alkenen	75
4.6	Einblicke in den Mechanismus der Hydrogenierung durch frühe Hauptgruppenmetall-Komplexe	77
4.7	Zusammenfassung.....	79
4.8	Experimenteller Teil.....	80
4.9	Literaturangaben.....	86
5	Calciumamidoboran-Wasserstoffspeichermaterialien: Kristallstrukturen von Zerfallsprodukten	88
5.1	Einleitung	88
5.2	Synthese und Struktur eines löslichen Calciumamidoboran- Modellsystems.....	90
5.3	Thermischer Zerfall des löslichen Modellsystems.....	92
5.3.1	Isolation und Charakterisierung eines kristallinen Zerfalls- produktes.....	92
5.3.2	Theoretische Rechnungen zum kristallinen Zerfallsprodukt	98
5.3.3	Synthese, Struktur und thermischer Zerfall eines <i>N</i> -Methyl- substituierten Calciumamidoboran-Komplexes.....	100

5.4	Einfluss der <i>N</i> -Substitution auf den Zerfall von Calciumamidoboran-Verbindungen: Isolation eines Calciumborylamid-Komplexes.....	103
5.4.1	Synthese von <i>N</i> -substituierten Calciumamidoboran-Verbindungen	103
5.4.2	Thermischer Zerfall der <i>N</i> -substituierten Calciumamidoboran-Komplexe und Charakterisierung eines Borylamid-Komplexes.....	105
5.4.3	Versuche zur Rehydrogenierung des Borylamidanions	108
5.4.4	Synthese eines homoleptischen Calciumborylamid-Komplexes.....	109
5.5	Zusammenfassung	113
5.6	Experimenteller Teil	114
5.7	Literaturangaben	130
6	Synthese und Eigenschaften von Calciumamidoboran-Ammin-Komplexen.....	133
6.1	Einleitung.....	133
6.2	Darstellung und Struktur von Calciumamidoboran-Ammin-Modellsystemen	136
6.3	Thermischer Zerfall der Calciumamidoboran-Ammin-Modellsysteme	140
6.4	Zusammenfassung	149
6.5	Experimenteller Teil	150
6.6	Literaturangaben	157
7	Die Rolle des Metalls bei der thermischen Zersetzung von Metallamidoboran-Komplexen	158
7.1	Einleitung.....	158
7.2	Synthese von Kaliumamidoboran-Komplexen.....	161
7.3	Amidoboran-Komplexe des Magnesiums	165
7.3.1	Synthese und Struktur der Magnesiumamidoboran-Komplexe	165
7.3.2	Thermischer Zerfall der Magnesiumamidoboran-Komplexe.....	169
7.3.3	Magnesium-katalysierte Bildung eines neuartigen Bis(amino)boran-Liganden.....	173
7.4	Zink- und Aluminiumamidoboran-Komplexe	178

7.4.1	Versuchte Synthese von Zinkamidoboran-Komplexen: Darstellung eines monomeren Zinkhydrid-Komplexes mit dreifach koordiniertem Metallzentrum	178
7.4.2	Untersuchungen zur monomeren Natur von (DIPP-nacnac)ZnH.....	181
7.4.3	Alternative Darstellungsmethode von (DIPP-nacnac)ZnH	183
7.5	Versuchte Synthese von Aluminiumamidoboran-Komplexen: Darstellung einer Aluminiumborat-Verbindung	184
7.6	Diskussion der beobachteten Zerfallsprozesse.....	187
7.7	Zusammenfassung	194
7.8	Experimenteller Teil.....	196
7.9	Literaturangaben.....	213
8	Synthese und Eigenschaften dinuklearer Magnesiumamidoboran-Komplexe.....	216
8.1	Einleitung	216
8.2	Dinukleare, <i>N-i</i> -Pr-substituierte Magnesiumamidoboran-Komplexe	220
8.2.1	Synthese und Struktur von dinuklearen, <i>N-i</i> -Pr-substituierten Magnesiumamidoboran-Komplexen.....	220
8.2.2	Thermischer Zerfall der dinuklearen, <i>N-i</i> -Pr-substituierten Magnesiumamidoboran-Komplexe.....	225
8.3	Dinukleare, <i>N</i> -DIPP-substituierte Magnesiumamidoboran-Komplexe.....	230
8.3.1	Synthese und Struktur von dinuklearen, <i>N</i> -DIPP-substituierten Magnesiumamidoboran-Komplexen.....	230
8.3.2	Durch Lösungsmittelkoordination ausgelöste β -Wasserstoff- eliminierung	232
8.3.3	Thermischer Zerfall der dinuklearen, <i>N</i> -DIPP-substituierten Magnesiumamidoboran-Komplexe.....	235
8.4	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	238
8.5	Experimenteller Teil.....	239
8.6	Literaturangaben.....	252
9	Synthese und Eigenschaften von Magnesiumhydrid-Cluster- Verbindungen.....	253
9.1	Einführung.....	253

9.2	Darstellung von $[\mathbf{NN}-(\text{MgH})_2]_2$	256
9.3	Darstellung und Eigenschaften von $[\mathbf{PYR}-(\text{MgH})_2]_2$	263
9.4	Darstellung und Eigenschaften von $\mathbf{PARA}_3-[\text{Mg}_8\text{H}_{10}]$	265
9.5	Zusammenfassung	272
9.6	Experimenteller Teil	273
9.7	Literaturangaben	279
10	Zusammenfassung	281
10.1	Neue katalytische Anwendungen von molekularen Calcium- Verbindungen.....	281
10.2	Molekulare Metallamidoboran-Komplexe	282
11	Anhang.....	289
A1	Abkürzungsverzeichnis	289
A 2	Kristallstrukturdaten	292
A 3	Publikationsliste	292
	Erklärung.....	296
	Danksagung.....	297
	Lebenslauf.....	299

1 Einleitung

1.1 Molekulare Calcium-Verbindungen

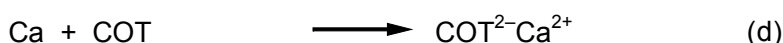
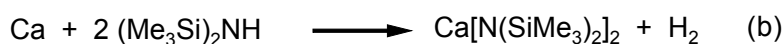
Molekulare Calcium-Verbindungen zeigen sowohl stark Lewis-basische Reaktivität, vergleichbar mit der von Alkalimetall-Komplexen, als auch Lewis-acide Reaktivität, wie sie für Gruppe 3 Reagenzien typisch ist.^[1, 2] Zusätzlich ist Calcium eines der günstigsten Metalle und vollkommen biokompatibel. Trotz dieser Eigenschaften, die zu interessanten Anwendungen von Calcium-Komplexen führen könnten, ist die Organometallchemie des Calciums lange Zeit nicht beachtet worden. Während sich die Organometallchemie des leichteren Homologen Magnesium nach den entscheidenden Durchbrüchen durch Victor Grignard^[3] am Anfang des letzten Jahrhunderts explosionsartig entwickelte, sind die Aktivitäten auf dem Gebiet der Organocalciumchemie erst in den letzten Jahrzehnten deutlich angestiegen. Die schleppende Entwicklung hatte mehrere Ursachen: Durch die ansteigende Elektropositivität innerhalb der Gruppe kommt es in Organometall-Verbindungen zu ansteigender Bindungspolarität und einem damit verbundenen starken Anstieg der Reaktivität. Organocalcium-Verbindungen sind daher sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich, thermisch instabil und häufig so reaktiv, dass die Synthese der Verbindungen durch Nebenreaktionen wie Wurtz-Kupplung und Etherspaltungsreaktionen erschwert wird. Dazu kommt, dass metallisches Calcium, abhängig vom Reinheitsgrad, relativ unreaktiv ist,^[4] wodurch eine direkte Synthese behindert wird. Einfache präparative Zugänge zu gut definierten Arylcalcium-„Grignard“-Verbindungen wurden daher erst vor kurzem entwickelt.^[5-7]

Ein weiteres Problem ist die oft geringe Löslichkeit von Organometall-Komplexen der schweren Erdalkalimetalle. Durch den großen Ionenradius ($\text{Ca}^{2+} = 1.00 \text{ \AA}$, $\text{Sr}^{2+} = 1.18 \text{ \AA}$ und $\text{Ba}^{2+} = 1.35 \text{ \AA}$)^[8] ist die koordinative Absättigung der Metall-Ionen schwierig und es kommt leicht zur Bildung unlöslicher Koordinationspolymere. Dies kann durch die Verwendung sterisch anspruchsvoller und/oder multidentater Liganden umgangen werden.

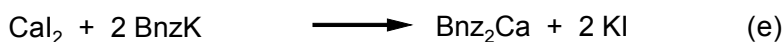
Fortschritte auf dem Gebiet der Organocalciumchemie sind stark mit der Entwicklung neuer synthetischer Routen zur Darstellung von Calcium-Komplexen verknüpft. Zu

diesem Thema sind in den letzten Jahren einige Übersichtsartikel erschienen.^[2, 9-14] Einige Syntheserouten sind in Schema 1-1 dargestellt.

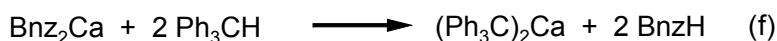
1) Direkte Darstellung ausgehend vom Metall:



2) Salzmetathese:



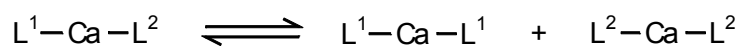
3) Deprotonierung (Säure-Base Reaktion)



Schema 1-1: Syntheserouten zur Darstellung von molekularen Calcium-Verbindungen (COT = Cyclo-octatrien; Bnz = Benzyl).

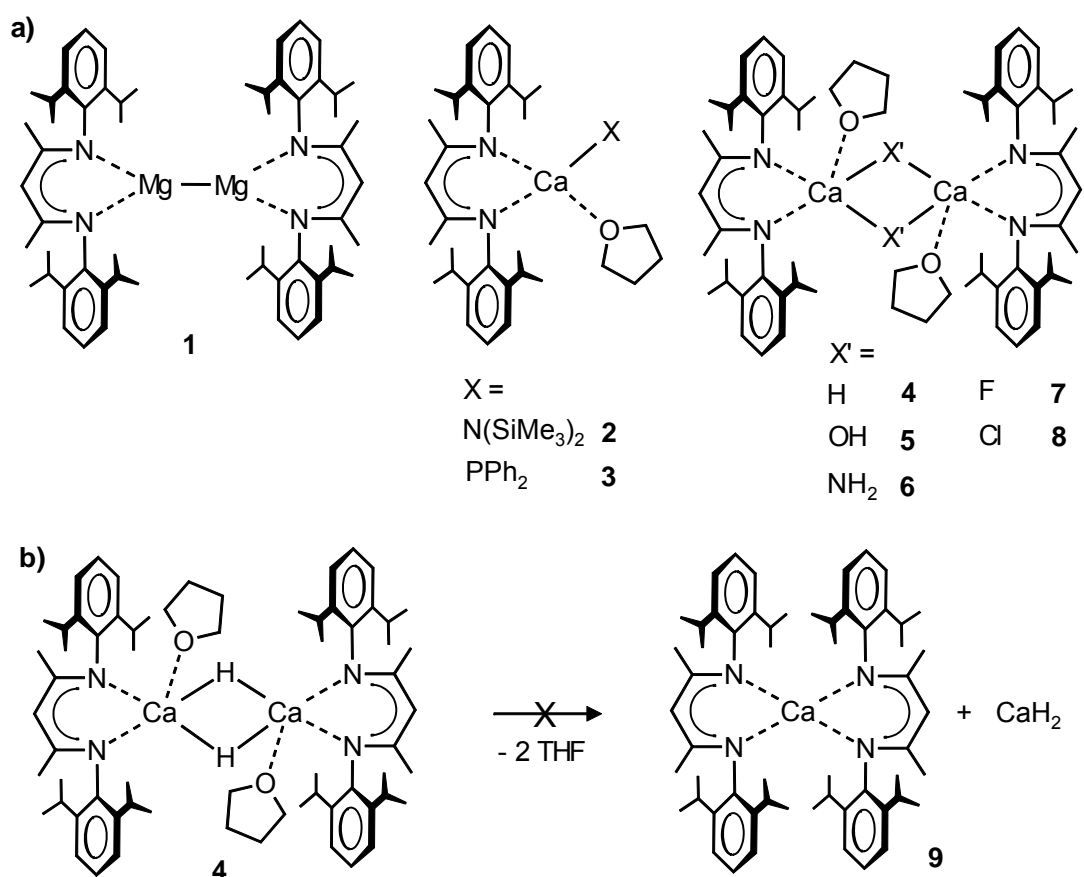
Dabei handelt es sich in der ersten Gruppe um Routen in denen metallisches Calcium verwendet wird. Dieses muss teilweise vor dem Einsatz erst aktiviert werden (a-d). Die zweite Möglichkeit ist eine Salzmetathese. Dabei ist die Bildung von unlöslichem KI die Triebkraft der Reaktion. Da diese Reaktion in polaren Lösungsmitteln (meistens Ethern) stattfinden muss, ist sie nicht zur Darstellung Ether-freier Komplexe und Verbindungen, die zu Etherspaltungsreaktionen neigen, geeignet. Die dritte Möglichkeit zur Darstellung ist eine Säure-Base-Reaktion einer Calcium-Vorstufe (z. B. der Calciumbenzyl-Verbindung Bnz_2Ca) mit einem acideren Substrat. Jedoch ist diese Methode im Fall einer Calciumbenzyl-Vorstufe nur für Substrate mit einem pK_a -Wert < 35 anwendbar.

Die Darstellung heteroleptischer Calcium-Komplexe der Form $(\text{L}^1\text{-Ca-L}^2)$, also Verbindungen mit zwei unterschiedlichen Liganden, birgt neue Probleme. Da in der Reihe $\text{Mg} > \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba}$ die Metall-Ligand-Bindungsstärke stetig abnimmt, kommt es bei den schwereren Erdalkalimetallen leicht zu Ligandenaustauschreaktionen, entsprechend dem sogenannten Schlenk-Gleichgewicht (Schema 1-2).



Schema 1-2: Ligandenaustausch entsprechend dem Schlenk-Gleichgewicht.

Die Ligandenaustauschprozesse können die Darstellung der Verbindungen erschweren oder unmöglich machen, wenn eines der homoleptischen Produkte (L^x_2Ca) unlöslich ist und dadurch das Gleichgewicht zu einer ungünstigen Seite verschiebt. Dies erschwert auch Reaktivitätsstudien der Verbindungen. Denn selbst wenn eine Verbindung in fester Form heteroleptisch vorliegt, heißt dass nicht, dass die heteroleptische Verbindung in Lösung ebenfalls stabil ist.



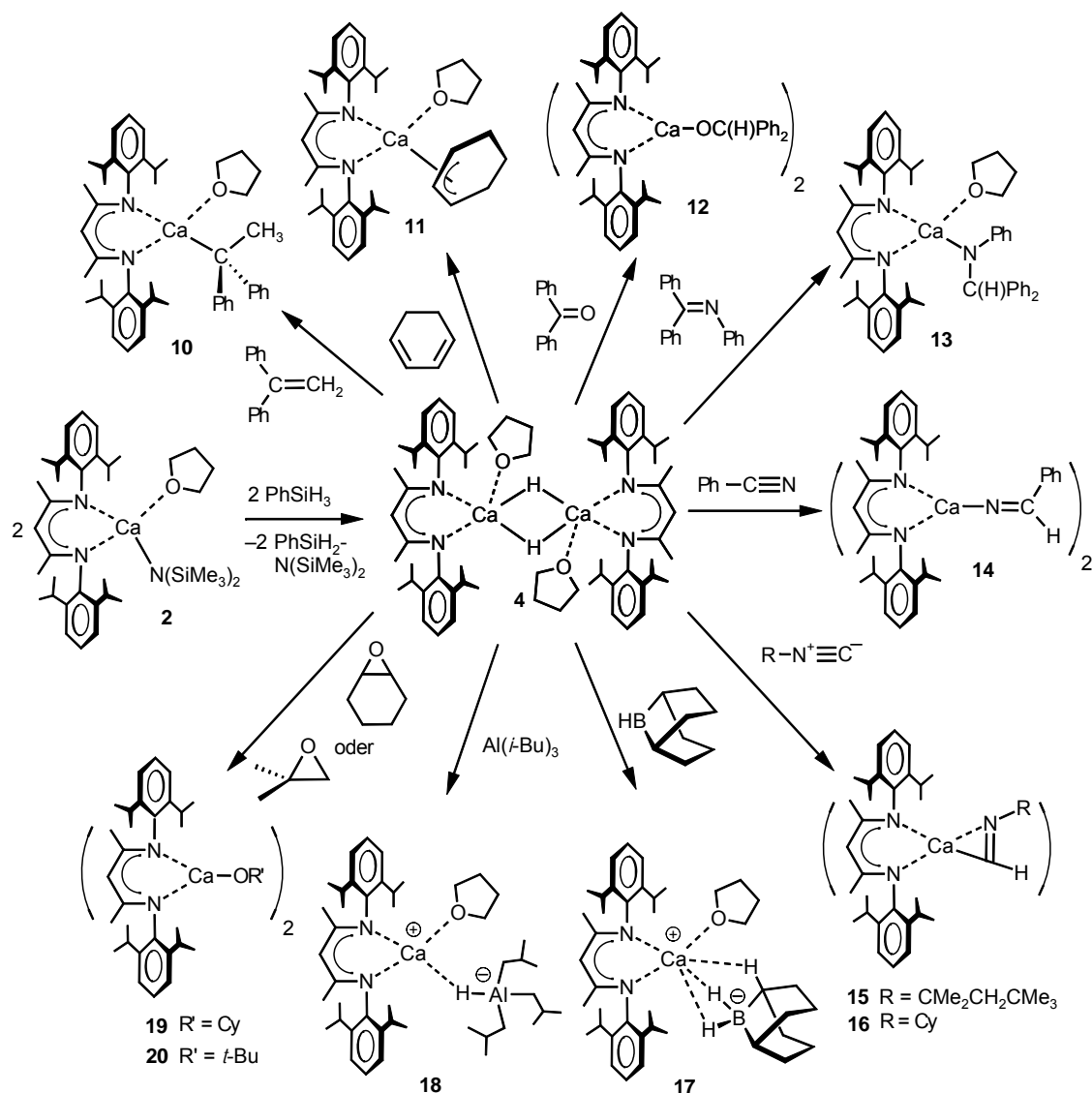
Schema 1-3: a) Einige wichtige Erdalkalimetall-Komplexe, die durch den DIPP-nacnac-Liganden stabilisiert werden. b) Stabilität der Komplexe gegenüber Ligandenaustauschprozessen.

Zur Stabilisierung heteroleptischer Calcium-Komplexe können sterisch anspruchsvolle und/oder chelatisierende Liganden eingesetzt werden. Einer dieser Liganden ist der

β -Diketiminat-Ligand $\{\text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}-2,6-(i\text{-Pr})-\text{C}_6\text{H}_3]_2\}^-$ (DIPP-nacnac-Ligand). Er ist gut geeignet Metalle in niedrigen Oxidationsstufen zu stabilisieren und konnte sogar zur Synthese der ersten $\text{Mg}^{(I)}$ -Verbindung (**1**) eingesetzt werden (Schema 1-3a). Mit Hilfe dieses Liganden war es möglich einige wichtige, gut definierte Calcium-Komplexe herzustellen (**2-8** in Schema 1-3a). Der leicht zugängliche heteroleptische Calciumamid-Komplex **2**^[15] dient dabei als Ausgangsverbindung für Komplexe mit unterschiedlichen Funktionalitäten, die anders nur sehr schwer zugänglich sind. Der DIPP-nacnac-Ligand macht die Komplexe kohlenwasserstofflöslich und verhindert Ligandenaustauschreaktionen, die zur Bildung unlöslicher Salze der Form CaX_2 und der homoleptischen Verbindung **9** führen würden (Schema 1-3b). Dies ermöglichte die Isolierung der ersten löslichen Hydrid- (**4**)^[16] und Hydroxid-Komplexe (**5**)^[17] sowie die Darstellung von Amid- (**6**)^[18] und Halogenid-Komplexen (**7, 8**)^[18, 19] von Calcium. Mit Hilfe dieser Komplexe konnte die Reaktivität dieser Verbindungen auf molekularer Ebene untersucht werden.

1.2 Der erste kohlenwasserstofflösliche Calciumhydrid-Komplex

Der Calciumhydrid-Komplex **4** kann durch Reaktion der Calcium-Vorstufe **2** mit Phenylsilan hergestellt werden (Schema 1-4).^[16] Während CaH_2 sich nur in protischen Lösungsmitteln unter Deprotonierung löst und in polaren und unpolaren aprotischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich ist, löst sich **4** schon in aromatischen Lösungsmitteln und ist in Lösung erstaunlich stabil. Im Gegensatz zu unlöslichem CaH_2 , das mit den meisten organischen Flüssigkeiten keine Reaktion zeigt, reagiert **4** mit einer Vielzahl ungesättigter Verbindungen, wie konjugierten Alkenen, Ketonen, Iminen, Nitrilen und Isonitrilen.^[20, 21] Zusätzlich addiert es an Lewis-Säuren und kann Ringöffnungsreaktionen von Epoxiden eingehen.^[20, 21] Die entstehenden Produkte sind gut definierte Produkte, die größtenteils strukturell charakterisiert werden konnten. Die durch den DIPP-nacnac-Liganden verursachte Solubilisierung führt zu einer drastischen Reaktivitätssteigerung. Dadurch ist der Komplex **4** ein perfektes Modell um die Calciumhydrid-Reaktivität zu untersuchen und neue Verbindungsklassen darzustellen.



Schema 1-4: Synthese und Reaktivität des Calciumhydrid-Komplexes 4.

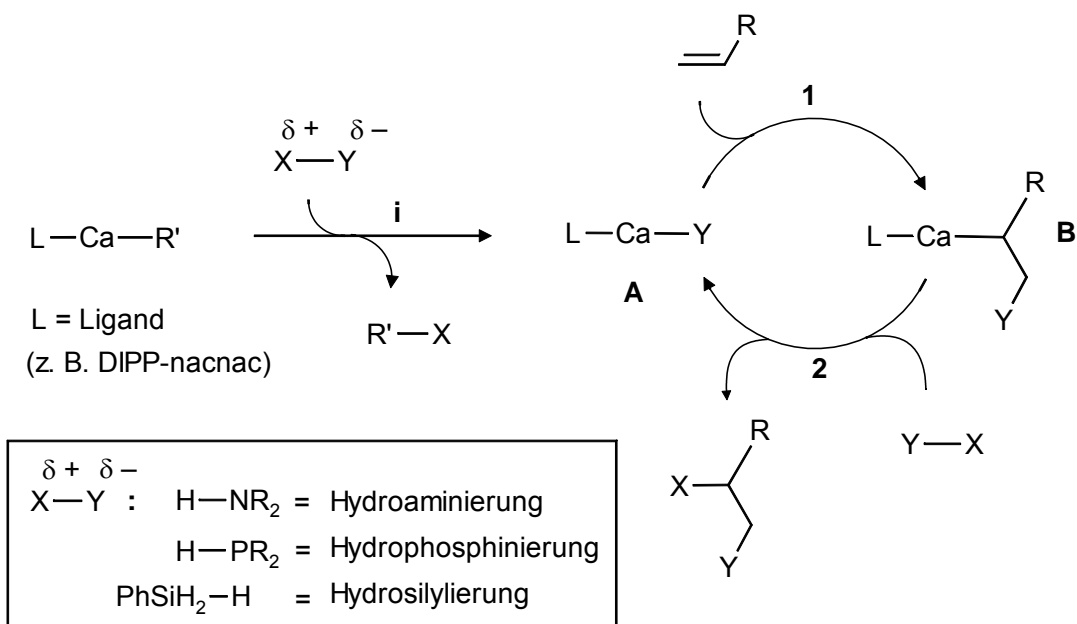
1.3 Calcium-katalysierte Reaktionen

Die Untersuchungen zur Reaktivität von Spezies mit neuen Funktionalitäten führten zur Entdeckung des katalytischen Potentials von molekularen Calcium-Verbindungen.^[22, 23]

Die katalytische Anwendung von Calcium-Verbindungen ist nicht nur aus akademischer Sicht interessant. Calcium ist als fünft-häufigstes Element der Erdkruste (3.4 Gew.-%)^[24] überall in großen Mengen leicht verfügbar und eines der preiswertesten Metalle. Calcium-Katalysatoren könnten daher eine kostengünstige Alternative zu den bisher eingesetzten Katalysatoren, häufig Metalle der Platingruppe (Ru, Os, Rh, Ir, Pd

und Pt), sein (zum Vergleich: 1 mol Ca = € 6,78; 1 mol Pt = € 24907,00).^[25] Viel entscheidender ist aber, dass Calcium in biologischen Systemen natürlich vorkommt, dort vielfältige physiologische Funktionen besitzt und für diese nicht toxisch ist.^[26] Die Verwendung von Calcium-Katalysatoren könnte daher ein Schritt auf dem Weg zu einer weniger toxischen Chemie sein.^[27] Nicht toxische Katalysatoren bieten insbesondere bei der Darstellung biokompatibler und biodegradierbarer Polymere Vorteile. Bei der Polymerisation kann der Katalysator im Polymer eingeschlossen werden und sollte daher biokompatibel sein. Polyoxygenate wie beispielsweise Polyester sind solche Polymere.^[28-30] Sie können in medizinischen Bereichen wie Drug-Delivery-Systemen^[31] oder Gewebe-Engineering^[32, 33] verwendet werden. Polyester können Calcium-katalysiert durch Ringöffnungspolymerisation von cyclischen Estern, zum Beispiel Lactiden, hergestellt werden.^[15, 34-36] Neben diesen polaren Monomeren lassen sich aber auch aktivierte Alkene wie Styrol durch Calcium-Katalysatoren polymerisieren.^[37] Diese anionische Polymerisation hat einen lebenden Charakter und kann durch den Einsatz von heteroleptischen Calcium-Komplexen, die einen aktiven benzylichen Liganden und einen sterisch anspruchsvollen passiven Liganden tragen, syndio-spezifisch sein.^[38-43]

Ähnlichkeiten in Struktur und Reaktivität von Calcium- und Lanthanid-Komplexen,^[44-48] die viele katalytische Anwendungen besitzen, haben dazu geführt das katalytische Potential von gut definierten Calcium-Verbindungen in der Heterofunktionalisierung von Alkenen zu testen. Dabei wurde entdeckt, dass die Hydroaminierung,^[49-58] die Hydrophosphanierung^[59] und die Hydrosilylierung^[60] von Alkenen Calcium-vermittelt ablaufen können. Die postulierten Mechanismen dieser Reaktionen sind sich untereinander und den Mechanismen der Lanthanid-katalysierten Reaktionen sehr ähnlich. Einen allgemeinen Mechanismus für die Heterofunktionalisierung von Alkenen zeigt Schema 1-5. Zuerst wird in einem Initiierungsschritt (**i**) die katalytisch aktive Spezies L–Ca–Y (**A**) durch eine σ -Bindungsmetathese gebildet. Dann erfolgt die Insertion des Alkens in die Ca–Y-Bindung (**1**) und eine erneute σ -Bindungsmetathese mit dem Substrat X–Y (**2**).



Schema 1-5: Postulierter Mechanismus der Calcium-vermittelten Heterofunktionalisierung von Alkenen.

Kinetische Daten zu den Mechanismen der Reaktionen sind nur schwer zu erhalten. Die Sammlung dieser Daten wird durch die Empfindlichkeit der Katalysatoren gegenüber Feuchtigkeit und Ligandenaustauschprozessen, sowie Löslichkeitsproblemen, stark behindert. Daher wurden die Mechanismen meist anhand von stöchiometrischen Reaktionen von Modellverbindungen der Zwischenprodukte (**A** und **B**) mit den entsprechenden Substraten untersucht. Einige dieser Modellverbindungen wurden hier schon vorgestellt (**2**, **3**, **4** in Schema 1-3; **10**, **11** in Schema 1-4).

Generell können durch Basen katalysierte Reaktionen vom Aldol-, Mannich- und Michael-Typ durch Calcium-Komplexe vermittelt werden.^[61-70] Dabei werden die Katalysatoren überwiegend *in situ* aus einer homoleptischen Calcium-Verbindung CaR_2 und einem chiralen Liganden erzeugt und sind in den meisten Fällen nicht vollständig charakterisiert worden. Nichtsdestotrotz ermöglicht dies eine Kontrolle der Diastereo- und/oder Enantioselektivitäten mit teilweise sehr guten Ergebnissen.

1.4 Wasserstoffspeicherung

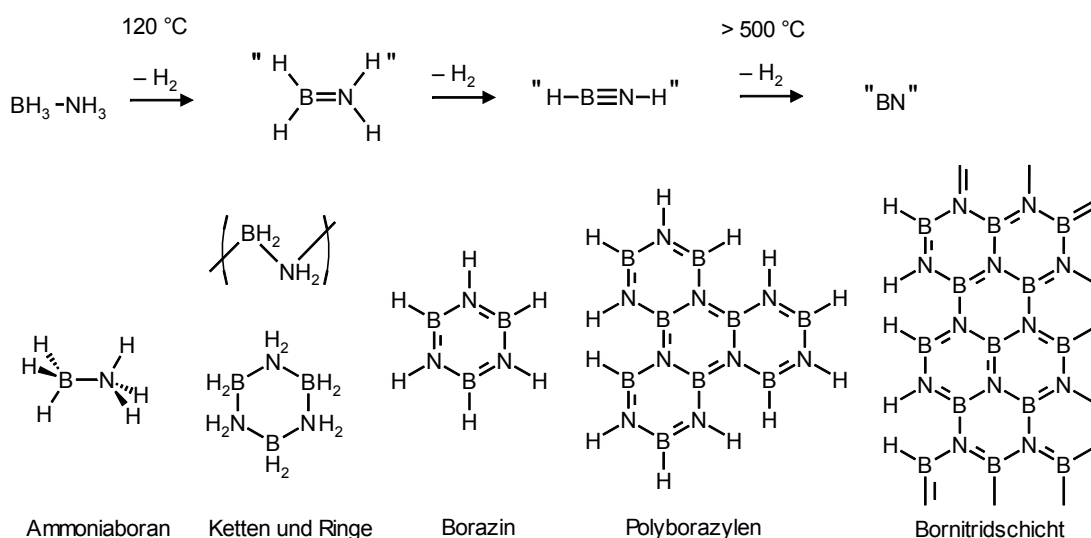
Die derzeitige Energiewirtschaft ist zum großen Teil von der Verbrennung von begrenzt verfügbaren fossilen Rohstoffen abhängig. Dabei entsteht in großen Mengen das Treibhausgas CO₂, welches einen negativen Einfluss auf das globale Klima hat. Eine der größten Herausforderungen des 21. Jahrhunderts ist daher die Produktion und Verwendung eines „sauberen“ Energieträgers. Wasserstoff könnte dieser Energieträger der Zukunft sein.^[71, 72] Er könnte als Treibstoff in Brennstoffzellen eingesetzt werden. Wasserstoff ist prinzipiell überall verfügbar und potentiell der sauberste Kraftstoff, da H₂O das einzige Oxidationsprodukt ist. Eines der größten Probleme für die Einführung einer Wasserstoff-basierten Energiewirtschaft ist dabei die sichere und kostengünstige Speicherung von Wasserstoff in einem Speicher mit kleinem Volumen und möglichst geringem Gewicht.^[73] Dies ist besonders in mobilen Anwendungen im Transportsektor (PKW) schwierig, da die Anforderungen an die Speicherung von Wasserstoff, hier besonders hoch sind. Der H₂-Speicher sollte: ^[73]

- einen hohen H₂-Massenanteil (Gew.-%) besitzen (eine Reichweite von 500 km mit einer Tankfüllung sollte möglich sein)
- einen H₂-Anteil pro Volumen besitzen
- günstige Thermodynamik von H₂-Aufnahme/-Abgabe zeigen (nicht zu endo- oder exotherm)
- eine schnelle Kinetik der H₂-Aufnahme/-Abgabe aufweisen
- eine lange Lebensdauer besitzen
- kostengünstig sein
- eine einfache und sichere Handhabung gewährleisten

Es gibt mehrere Ansätze Wasserstoff zu speichern: Tanks für stark komprimierten oder verflüssigten Wasserstoff, die Physisorption von Wasserstoff in porösen Materialien und die chemische Speicherung von Wasserstoff.^[71, 74-80] Zum jetzigen Zeitpunkt erfüllt jedoch keiner der Ansätze alle der oben genannten Kriterien.

Die chemische Speicherung von Wasserstoff kann in Metallhydriden oder in E_xH_y-Systemen von leichten Elementen wie C, B, N, O erfolgen.^[81] Sie ist besonders dadurch interessant, dass die Verbindungen oft hohe H₂-Massenanteile und, da sie meist

Flüssigkeiten oder Feststoffe sind, hohe H_2 -Anteile pro Volumen aufweisen. Eines der potentiellen chemischen H_2 -Speichermoleküle ist Ammoniaboran NH_3BH_3 (AB). Es besitzt eine ideale Kombination von niedrigem Molekulargewicht ($30.7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) und hohem H_2 -Massenanteil von 19.6 Gew.-%. Durch Kombination von hydridischen B–H- und protischen N–H-Wasserstoffatomen kann AB Wasserstoff freisetzen. Diese Reaktion ist intensiv experimentell und theoretisch untersucht worden.^[82-85]



Schema 1-6: Thermische Dehydrogenierung von Ammoniaboran.

Bei etwa 70 bis 110 °C setzt AB nach einer Induktionszeit ein Molekül H_2 frei, wobei formal $H_2N=BH_2$ entsteht (Schema 1-6).^[82, 83, 86, 87] Dieses ist instabil und bildet polymere Ketten und Ringe. Bei stärkerem Erhitzen (110-200 °C) wird dann durch die Abgabe eines weiteren Moleküls H_2 formal $HN\equiv BH$, z. B. in Form des sehr stabilen Borazins, gebildet. Letztendlich entsteht bei Temperaturen über 500 °C das H_2 -freie Graphit-ähnliche Bornitrid (BN). Bei niedrigen Temperaturen (70 °C) ist die H_2 -Freisetzung jedoch sehr langsam und H_2 -Freisetzungstemperaturen über 200 °C sind für eine praktische Anwendung zu hoch. In einem moderaten Temperaturbereich (bis ~150 °C) kann AB ungefähr 12 Gew.-% H_2 freisetzen. Das Hauptproblem ist jedoch die fehlende Reversibilität dieser stark exothermen Reaktion (ca. $23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).^[85] Um AB aus den dehydrogenierten Produkten zu regenerieren, existieren bis jetzt nur aufwendige mehrstufige Prozesse. Zusätzlich ist die Kontamination des freigesetzten Wasserstoffs

mit dem leicht flüchtigen Borazin (Sdp. 55 °C) problematisch, da sich hierdurch BN auf den Elektroden der Brennstoffzelle ablagern kann.

Um die zu hohen H₂-Freisetzungstemperaturen von AB zu senken können unterschiedliche Wege eingeschlagen werden.^[88-95] Eine Möglichkeit ist der Austausch eines der N-H-Wasserstoffe gegen ein Alkali- oder Erdalkalimetall. Dabei entstehen die Metallamidoborane M(NH₂BH₃)_n (M = Li, Na, n = 1; M = Ca, n = 2).^[96-98] Sie bieten gegenüber dem Ausgangsmaterial AB folgende Vorteile:

- Die H₂-Freisetzung erfolgt bei niedrigeren Temperaturen (90-120 °C) und ohne Induktionszeit.
- Der freigesetzte Wasserstoff ist frei von Borazin.
- Die Wasserstofffreisetzung ist fast thermoneutral (–3 bis –5 kJ·mol^{–1} für LiNH₂BH₃ und NaNH₂BH₃^[97] und 3.5 kJ·mol^{–1} für Ca(NH₂BH₃)₂^[96]).

Die Bildung der Metallamidoborane erfolgt durch Reaktion mit den Metallhydriden entweder in einer Festkörperreaktion oder in Lösung. Die entstehenden Metallamidoboran-Komplexe können strukturell charakterisiert werden. Bis jetzt ist jedoch fast nichts über die dehydrogenierten Produkte bekannt. Nur die Zusammensetzung wurde über eine Elementaranalyse zu Na(NBH), Li(NBH) und Ca(NBH)₂ bestimmt.

1.5 Zielsetzung der Arbeit

Die Reaktivität von molekularen, kohlenwasserstofflöslichen Calciumhydrid-Verbindungen sollte weiter untersucht werden. Nachdem schon einige stöchiometrische Umsetzungen des Calciumhydrid-Komplexes **4** untersucht wurden (Schema 1-4), sollte nun versucht werden neue Anwendungen von Calciumhydrid-Komplexen in der Katalyse zu finden. Dabei sollte Wert auf die Isolierung von gut definierten Ausgangsprodukten und/oder Intermediaten gelegt werden.

Der Calciumhydrid-Komplex **4** sollte zur Darstellung von ligandenstabilisierten Calciumamidoboran-Komplexen genutzt werden. Analog dem Komplex **4**, der ein Modellsystem zum Studium der Reaktivität der Calciumhydrid-Funktionalität ist, könnten diese Komplexe dazu dienen Metallamidoboran-Verbindungen zu studieren. Dabei ist besonders ihr thermisches Verhalten interessant. Es sollten vorwiegend gut

definierte Metallamidoboran-Komplexe synthetisiert und bezüglich ihres thermischen Verhaltens untersucht werden. Durch die Isolation und strukturelle Charakterisierung von dehydrogenierten Zerfallsprodukten könnten erste Einblicke in den Mechanismus der Wasserstofffreisetzung erhalten werden. Von besonderem Interesse sind hierbei die Einflüsse des Metalls und der Liganden auf den Mechanismus der H₂-Freisetzung.

1.6 Allgemeine Anmerkungen zum Experimentellen Teil

1.6.1 Allgemeine Arbeitstechnik

Alle nachfolgenden Reaktionen wurden, soweit nicht anders vermerkt, unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Dazu wurde unter Argon Inertgas-Atmosphäre mit Standard-Schlenk-Techniken^[99] an einer Argon-Hochvakuumlinie gearbeitet, bzw. in einer Glove-Box (Model Unilab der Firma MBraun GmbH) unter Stickstoff- oder Argonatmosphäre (Stickstoff 5.0, Argon 5.0 der Firma Air Liquide). Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gebräuchlichen Methoden unter Schutzgas getrocknet, destilliert und unter Argon aufbewahrt: Diethylether, THF, Benzol und Toluol über Natrium (Benzophenon als Indikator); Pentan, Hexan und HMPA über Calciumhydrid; Benzol-*d*₆ und Toluol-*d*₈ über Molekularsieb 4Å; THF-*d*₈ über Na/K-Legierung (Benzophenon als Indikator).

Die kommerziell erhältlichen Ausgangsverbindungen wurden von Acros Organics, Eurisotop oder Sigma-Aldrich bezogen.

1.6.2 NMR-Spektroskopie

¹H, ¹³C und ¹¹B NMR-Spektren wurden auf einem Bruker DRX 500 oder einem Bruker DPX 300 Spektrometer aufgenommen. Die NMR-Daten wurden mit der Bruker Topspin software version 2.0 bearbeitet. Zweidimensionale Spektren der Verbindungen wie HMQC (Heteronuclear Correlation Through Multiple Quantum Coherence), HMBC (Heteronuclear Multibond Correlation), NOESY (Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy), ROESY (Rotating Frame Overhauser Enhancement Spectroscopy) und

DQF-COSY (Double Quantum Filtered Correlation Spectroscopy) wurden freundlicherweise von Herrn Dipl. Ing. H. Bandmann oder Herrn Dr. Thorsten Schaller aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen werden in ppm (parts per million) und die Kopplungs-konstanten in Hertz (Hz) angegeben. Die chemischen Verschiebungen wurden indirekt auf die Verschiebung des Lösungsmittels referenziert:

Benzol- d_6 :	^1H : 7.16	^{13}C : 128.0
THF- d_8 :	^1H : 1.73, 3.58	^{13}C : 25.2, 67.4
CDCl_3 :	^1H : 7.26	^{13}C : 77.0
Toluol- d_8 :	^1H : 7.09, 7.00, 6.98, 2.03	^{13}C : 20.4, 125.2, 128.0, 128.9, 137.5

Die ^{11}B NMR-Spektren wurden indirekt gegen $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ referenziert.^[100]

Die Angaben zu den Multiplizitäten werden wie allgemein üblich abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quint = Quintett, sept = Septett, m = Multiplett, br = breites Signal.

Die Pulsed-Gradient-Spin-Echo (PGSE) NMR Diffusionsstudien wurden freundlicherweise von Herrn Dipl. Ing. Manfred Zähres auf einem Bruker DRX 500 Spektrometer mit einem Diff 30 Messkopf der Firma Bruker aufgenommen. Zur Auswertung der Daten diente ebenfalls die Bruker Topspin software version 2.0.

1.6.3 Kristallstrukturanalyse

Die Kristallstrukturanalyse wurde von D. Bläser (Universität Duisburg-Essen) und die Lösung der Datensätze von Prof. Dr. S. Harder durchgeführt. Die Daten wurden mit einem Siemens SMART CCD Diffraktometer gesammelt. Die Lösung der Kristallstrukturen und die Verfeinerung der Strukturen erfolgte mit den Programmen SHELXS-97^[101] und SHELXL-97.^[102] Die geometrischen Berechnungen und die Bilder der Strukturen wurden mit den Programmen PLATON^[103] oder Diamond^[104] erstellt. Details der einzelnen Kristallstrukturbestimmungen sind in den Kapiteln angegeben.

1.6.4 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden vom mikroanalytischen Labor der Universität Duisburg-Essen mit einem Elementaranalysator der Firma CEInstruments, Typ EA 1110 durchgeführt.

1.6.5 Gaschromatographie und Massenspektroskopie

Die Massenspektren wurden mit einem Agilent HP 5973N MSD Quadrupol-Massenspektrometer aufgenommen, welches gekoppelt mit einem Gaschromatographen der Firma HP (Typ 6890) betrieben wurde.

1.6.6 Quantenmechanische Berechnungen

Die quantenmechanischen Berechnungen wurden freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. Georg Jansen durchgeführt. Details der einzelnen Berechnungen sind in den Kapiteln angegeben.

1.7 Literaturangaben

- [1] C. Lambert, P. von Ragué Schleyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 1129.
- [2] T. P. Hanusa, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1023.
- [3] V. Grignard, *Ann. Chim.* **1901**, 24, 433.
- [4] N. Kawabata, A. Matsumura, S. Yamashita, *Tetrahedron* **1973**, 29, 1069.
- [5] M. Westerhausen, M. Gärtner, R. Fischer, J. Langer, L. Yu, M. Reiher, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 6292.
- [6] M. Westerhausen, M. Gärtner, R. Fischer, J. Langer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1950.
- [7] M. Westerhausen, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 1516.
- [8] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 751.
- [9] T. P. Hanusa, *Polyhedron* **1990**, 9, 1345.
- [10] T. P. Hanusa, *Organometallics* **2002**, 21, 2559.
- [11] J. S. Alexander, K. Ruhlandt-Senge, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2761.
- [12] M. Westerhausen, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 176, 157.
- [13] T. P. Hanusa, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 210, 329.
- [14] M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 13.
- [15] M. H. Chisholm, J. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6717.
- [16] S. Harder, J. Brettar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3474.

- [17] C. Ruspic, S. Nembenna, A. Hofmeister, J. Magull, S. Harder, H. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15000.
- [18] C. Ruspic, S. Harder, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10426.
- [19] S. Nembenna, H. W. Roesky, S. Nagendran, A. Hofmeister, J. Magull, P.-J. Wilbrandt, M. Hahn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2512.
- [20] J. Spielmann, S. Harder, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8928.
- [21] J. Spielmann, *Diplomarbeit*, Universität Duisburg-Essen (Essen), **2006**.
- [22] S. Harder, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, DOI: 10.1021/cr9003659.
- [23] A. G. M. Barrett, M. R. Crimmin, M. S. Hill, P. A. Procopiou, *Proc. R. Soc.* **2010**, *466*, 927.
- [24] N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie (Holleman-Wiberg)*, 102 ed., W. de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [25] I. Iovel, K. Rubina, Y. Popelis, A. Gaukhman, É. Lukevits, *Chem. het. Comp* **1996**, *32*, 294.
- [26] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, Teubner, Stuttgart, **1991**.
- [27] P. T. Anastas, R. H. Crabtree, *Handbook of Green Chemistry, Vol. 1*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [28] B. J. O'Keefe, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2215.
- [29] M. H. Chisholm, Z. Zhou, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3081.
- [30] G. W. Coates, D. R. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6618.
- [31] A. Smith, I. M. Hunneyball, *Int. J. Pharm.* **1986**, *30*, 215.
- [32] J. J. Marler, J. Upton, R. Langer, J. P. Vacanti, *Adv. Drug Delivery Rev.* **1998**, *33*, 165.
- [33] A. P. Pego, B. Siebum, M. J. A. Van Luyn, X. J. Gallego, Y. Van Seijen, A. A. Poot, D. W. Grijpma, J. Feijen, *Tissue Eng.* **2003**, *9*, 981.
- [34] Z. Zhong, P. J. Dijkstra, C. Birg, M. Westerhausen, J. Feijen, *Macromolecules* **2001**, *34*, 3863.
- [35] Z. Zhong, S. Schneiderbauer, P. J. Dijkstra, M. Westerhausen, J. Feijen, *Polym. Bull.* **2003**, *51*, 175.
- [36] M. Westerhausen, S. Schneiderbauer, A. N. Kneifel, Y. Sötl, P. Mayer, H. Nöth, Z. Zhong, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 3432.
- [37] S. Harder, F. Feil, A. Weeber, *Organometallics* **2001**, *20*, 1044.
- [38] S. Harder, F. Feil, K. Knoll, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4261.
- [39] S. Harder, *Macromolecules* **2003**, *36*, 346.
- [40] S. Harder, F. Feil, *Organometallics* **2002**, *21*, 2268.
- [41] F. Feil, C. Müller, S. Harder, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 56.
- [42] F. Feil, S. Harder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 3401.
- [43] D. F.-J. Piesik, K. Häbe, S. Harder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 5652.
- [44] R. A. Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *Organometallics* **1990**, *9*, 1128.
- [45] M. Rieckhoff, U. Pieper, D. Stalke, F. T. Edelmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1079.
- [46] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, Z.-R. Lu, J. D. Smith, *Organometallics* **1996**, *15*, 4783.
- [47] F. Weber, H. Sitzmann, M. Schultz, C. D. Sofield, R. A. Andersen, *Organometallics* **2002**, *21*, 3139.
- [48] S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2714.
- [49] M. R. Crimmin, I. J. Casely, M. S. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2042.
- [50] A. G. M. Barrett, M. R. Crimmin, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, G. Kociok-Köhn, P. A. Procopiou, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7366.
- [51] T. K. Panda, C. G. Hrib, P. G. Jones, J. Jenter, P. W. Roesky, M. Tamm, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 4270.
- [52] A. G. M. Barrett, I. J. Casely, M. R. Crimmin, M. S. Hill, J. R. Lachs, M. F. Mahon, P. A. Procopiou, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4445.

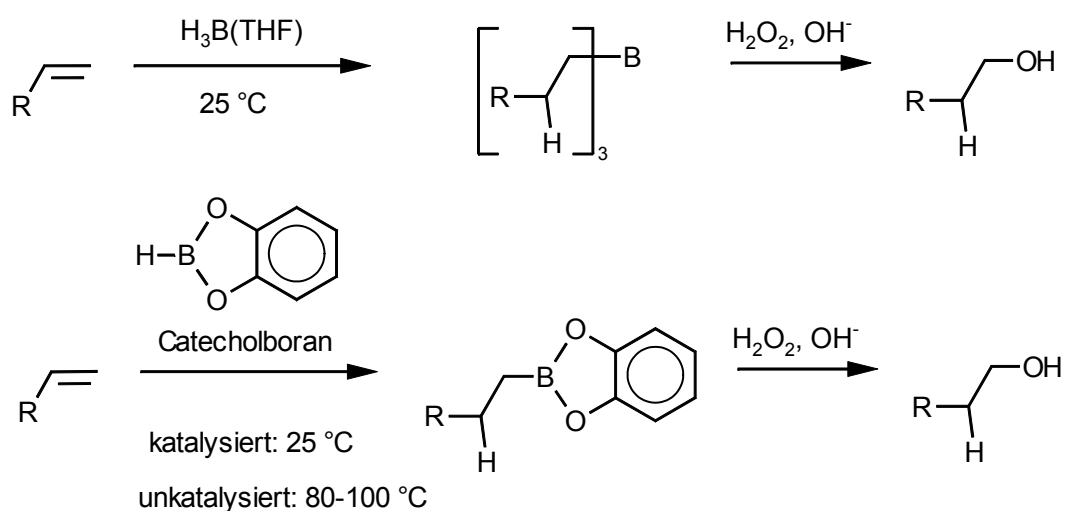
- [53] M. R. Crimmin, M. Arrowsmith, A. G. M. Barrett, I. J. Casely, M. S. Hill, P. A. Procopiou, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9670.
- [54] M. Arrowsmith, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, *Organometallics* **2009**, *28*, 1730.
- [55] M. Arrowsmith, A. Heath, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, G. Kociok-Köhn, *Organometallics* **2009**, *28*, 4550.
- [56] S. Datta, P. W. Roesky, S. Blechert, *Organometallics* **2007**, *26*, 4392.
- [57] S. Datta, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics* **2008**, *27*, 1207.
- [58] F. Buch, S. Harder, *Z. Naturforsch. B* **2008**, *63B*, 169.
- [59] M. R. Crimmin, A. G. M. Barrett, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, P. A. Procopiou, *Organometallics* **2007**, *26*, 2953.
- [60] F. Buch, J. Brettar, S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *118*, 2807.
- [61] T. Suzuki, N. Yamagiwa, Y. Matsuo, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, M. Shibasaki, R. Noyori, *Tetrahedron Letters* **2001**, *42*, 4669.
- [62] G. Kumaraswamy, M. N. V. Sastry, N. Jena, *Tetrahedron Letters* **2001**, *42*, 8515.
- [63] Y. M. A. Yamada, S. Ikegami, *Tetrahedron Letters* **2000**, *41*, 2165.
- [64] Y. M. A. Yamada, M. Shibasaki, *Tetrahedron Letters* **1998**, *39*, 5561.
- [65] S. Saito, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8704.
- [66] S. Saito, T. Tsubogo, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5364.
- [67] T. Tsubogo, S. Saito, K. Seki, Y. Yamashita, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13321.
- [68] S. Saito, T. Tsubogo, S. Kobayashi, *Chem Commun* **2007**, 1236.
- [69] G. Kumaraswamy, N. Jena, M. N. V. Sastry, M. Padmaja, B. Markondaiah, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 867.
- [70] H. V. Nguyen, R. Matsubara, S. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5927.
- [71] A. Züttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach, *Hydrogen as a Future Energy Carrier*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [72] L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* **2001**, *314*, 353.
- [73] M. S. Dresselhaus, G. Crabtree, M. Buchanan, *Basic Research Needs for the Hydrogen Economy*, 2nd ed., Office of Science, U.S. Department of Energy, Washington, DC, **2003**.
- [74] S. M. Aceves, G. D. Berry, J. Martinez-Frias, F. Espinosa-Loza, *Int. J. Hydrogen Energy* **2006**, *31*, 2274.
- [75] J. Wolf, *MRS Bull* **2002**, *7*, 684.
- [76] C. O. Areán, *Chem. Commun.* **2008**, 668.
- [77] W. Grochala, P. P. Edwards, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1283.
- [78] K. Nath, D. Das, *J. Scientific & Industrial Res.* **2006**, *66*, 701.
- [79] J. Yang, A. Sudik, C. Wolverton, D. J. Siegel, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 656.
- [80] U. Eberle, M. Felderhoff, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6608.
- [81] E. Fakioglu, Y. Yürüma, T. N. Vezirölmaz, *Int. J. Hydrogen Energy* **2004**, *29*, 1371.
- [82] M. G. Hu, R. A. Geanangel, W. W. Wendlandt, *Thermochim. Acta* **1978**, *23*, 249.
- [83] F. Baitalow, J. Baumann, J.-R. I. K., G. Leitner, *Thermochim. Acta* **2002**, *391*, 159.
- [84] M. H. Matus, K. D. Anderson, D. M. Camaioni, T. Autrey, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 4411.
- [85] G. Wolf, J. Baumann, F. Baitalow, F. P. Hoffmann, *Thermochim. Acta* **2000**, *343*, 19.
- [86] A. C. Stowe, W. J. Shaw, J. C. Linehan, B. Schmid, T. Autrey, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1831.
- [87] V. Sit, R. A. Geanangel, W. W. Wendlandt, *Thermochim. Acta* **1987**, *113*, 379.
- [88] F. H. Stephens, V. Pons, T. R. Baker, *Dalton Trans.* **2007**, 2613.

- [89] A. Gutowska, L. Li, Y. Shin, C. M. Wang, X. S. Li, J. C. Linehan, R. S. Smith, B. D. Kay, B. Schmid, W. Shaw, M. Gutowski, T. Autrey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3578.
- [90] R. J. Keaton, J. M. Blacquiere, R. T. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1844.
- [91] M. E. Sloan, T. J. Clark, I. Manners, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2429.
- [92] M. E. Bluhm, M. G. Bradley, R. Butterick, U. Kusari, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7748.
- [93] P. M. Zimmermann, A. Paul, C. B. Musgrave, *Inorg. Chem.* **2009**, 5418.
- [94] A. Karkamkar, C. Aardahl, T. Autrey, *Material Matters* **2007**, *2*, 6.
- [95] A. J. M. Miller, J. E. Bercaw, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1709.
- [96] H. V. K. Diyabalanage, R. P. Shrestha, B. L. Scott, T. A. Semelsberger, M. E. Bowden, B. L. Davis, A. K. Burrell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *119*, 9153.
- [97] Z. Xiong, C. K. Yong, G. Wu, P. Chen, W. Shaw, A. Karkamkar, T. Autrey, M. O. Jones, S. R. Johnson, P. P. Edwards, W. I. F. David, *Nature Materials* **2008**, *7*, 138.
- [98] H. Wu, W. Zhou, T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14834.
- [99] T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8116.
- [100] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. C. d. Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Magn. Res. Chem* **2002**, *40*, 489.
- [101] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *Program for Crystal Structure Solution* **1997**, Universität Göttingen, Germany.
- [102] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *Program for Crystal Structure Refinement* **1997**, Universität Göttingen, Germany.
- [103] A. L. Spek, PLATON, *A Multipurpose Crystallographic Tool* **2000**, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands.
- [104] K. Brandenburg, H. Putz, *Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization* **2004**, Crystal Impact, Bonn.

2 Calcium-vermittelte Hydroborierung von Alkenen mit Catecholboran

2.1 Einleitung

Die Hydroborierung ist eine wichtige Methode zur Funktionalisierung von Olefinen.^[1, 2] Dabei reagiert ein Boran, häufig B_2H_6 oder die Addukte $H_3B(THF)$ und $H_3B(SMe_2)$, bei Raumtemperatur mit einem Alken zu einem Organoboran. Diese Organoborane sind Synthone für eine Vielzahl von funktionellen Gruppen. Nach oxidativer Aufarbeitung kann so zum Beispiel regioselektiv das *anti*-Markovnikov Produkt der Alkenhydratisierung erhalten werden (Schema 2-1). Ist das Boratom des Borans an Heteroatome gebunden, wie im 1,3,2-Benzodioxaborol (Catecholboran, $HB(Cat)$), wird dadurch die Elektronendichte am Bor erhöht. Catecholboran geht daher mit Alkenen erst bei höheren Temperaturen (ca. 100 °C) Hydroborierungsreaktionen zu Alkylboronsäureestern ein.^[3, 4] Es ist dadurch jedoch deutlich leichter zu handhaben und zu lagern als das viel reaktivere B_2H_6 . Zusätzlich erlaubt es durch die mono-B–H-Funktionalität eine gute Reaktionskontrolle.



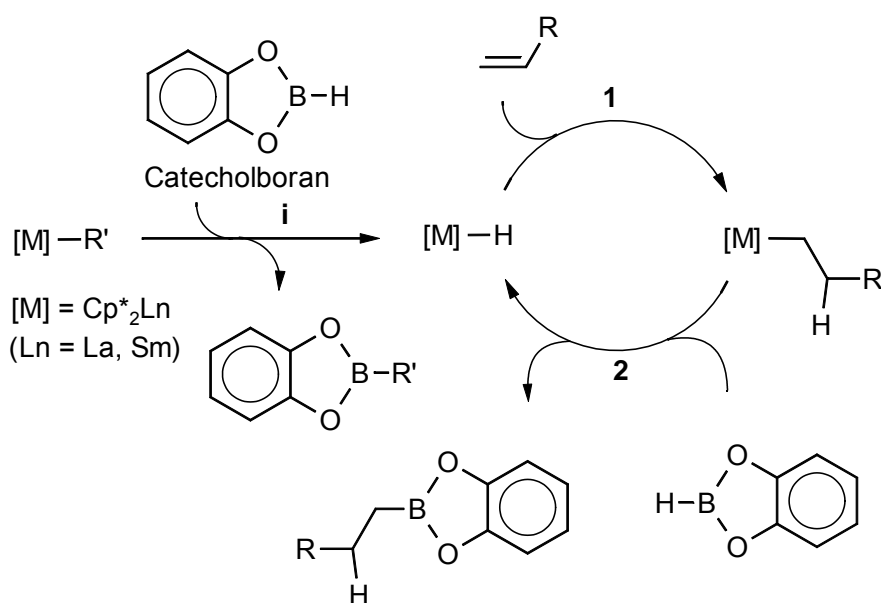
Schema 2-1: Hydroborierung von Alkenen.

Nöth *et al.* konnten 1985 zeigen, dass die Hydroborierung von Alkenen und Alkinen mit Catecholboran in Gegenwart des Wilkinson-Katalysators $[\text{ClRh}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_3]$ metallkatalysiert verläuft.^[5] Dies hat gegenüber der unkatalysierten Hydroborierung mehrere Vorteile:

- i) Das leicht handhabbare Catecholboran kann zur Hydroborierung eingesetzt werden.
- ii) Die katalysierte Reaktion besitzt teilweise eine andere Chemoselektivität als die unkatalysierte Reaktion: Ohne Katalysator addieren Borane an die C=O-Doppelbindung von Enonen, also Verbindungen mit C=C- und C=O-Doppelbindungen, während die katalysierte Hydroborierung zur Addition des Borans an die C=C-Doppelbindung führt.^[5]
- iii) Die Hydroborierung kann durch den Einsatz chiraler Katalysatoren auch enantioselektiv durchgeführt werden.^[6-9]

Hauptsächlich werden Katalysatoren mit den späten Übergangsmetallen Rhodium und Iridium eingesetzt. Es sind aber auch einige Katalysatoren mit frühen Übergangsmetallen (Ti, Zr)^[10-14] und Lanthaniden (La, Sm)^[15-17] bekannt. Die besten Ergebnisse werden in Hydroborierungen mit Rhodium-Katalysatoren erzielt.^[8] In einigen Fällen werden die metallkatalysierten Hydroborierungen jedoch durch Nebenreaktionen wie Alkenisomerisierungen und -hydrogenierungen, sowie durch die unselektivere Addition von BH_3 an die Alkene gestört.^[7, 13, 18-20] Das BH_3 entsteht dabei durch Zerfallsreaktionen von $\text{HB}(\text{Cat})$ und kann sogar die eigentliche reaktive Spezies sein.^[21]

Der vorgeschlagene Mechanismus für die durch Lanthanide katalysierte Hydroborierung von Alkenen mit Catecholboran ist in Schema 2-2 dargestellt.^[15] Die katalytisch aktive Spezies ist ein Metallhydrid, welches in einem Initiierungsschritt (i) aus einer Alkylanthanid-Vorstufe gebildet wird. Die Metallhydrid-Spezies addiert zuerst an die C=C-Doppelbindung des Alkens (1), wodurch ein Alkylanthanid-Komplex gebildet wird. Dieser geht dann eine σ -Bindungsmethatase mit Catecholboran ein (2), bildet den Alkylboronsäureester und die Metallhydrid-Spezies. Dadurch schließt sich der katalytische Zyklus.



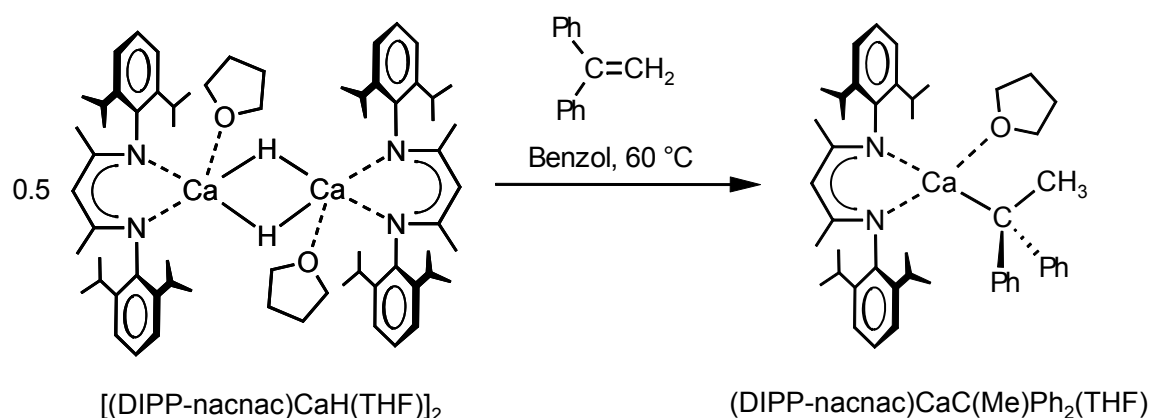
Schema 2-2: Initiierung und vorgeschlagener Mechanismus für die Hydroborierung von Alkenen, katalysiert durch Lanthanid-Komplexe ($[M] = Cp^*_2Ln$ mit $Ln = La, Sm$).^[15]

Organometall-Komplexe des schweren Erdalkalimetalls Calcium könnten die Hydroborierung von Alkenen über einen ähnlichen Mechanismus katalysieren. Diese Annahme wird durch mehrere Beobachtungen unterstützt:

- i) Organometall-Komplexe der schweren Erdalkalimetalle (Ca, Sr und Ba) weisen Ähnlichkeiten mit Organolanthanid-Komplexen auf.^[22-26]
- ii) Organolanthanid-Komplexe katalysieren die Hydroaminierung, die Hydrophosphanierung und die Hydrosilylierung von Alkenen.^[27-29] Die postulierten Reaktionsmechanismen für diese Umsetzungen sind dem in Schema 2-2 gezeigten Mechanismus sehr ähnlich und können alle auch durch Calcium-Verbindungen katalysiert werden.^[30-32]
- iii) Die Addition von Calciumhydrid-Spezies an Alkene ist einer der Schlüsselschritte im postulierten Reaktionsmechanismus der Calcium-katalysierten Hydrosilylierung von Alkenen.^[32] Es hat sich gezeigt, dass diese Reaktion mit aktivierten Alkenen möglich ist. Mit Hilfe des in Kohlenwasserstoffen löslichen Calciumhydrid-Komplexes $[(DIPP-nacnac)CaH(THF)]_2$ ^[33] konnte diese Reaktion experimentell nachgewiesen werden. Der Komplex addiert bei 60 °C an das sterisch anspruchsvolle 1,1-Diphenyl-

ethylen (DPE) unter Bildung des dunkelroten Komplexes $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaC}(\text{Me})\text{Ph}_2(\text{THF})^{[34]}$ (Schema 2-3).

Der Komplex $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaH}(\text{THF})]_2$ ist daher ein ideales Modell für den in Schema 2-2 vorgestellten Metallhydrid-Komplex. Mit Hilfe dieser Verbindung kann untersucht werden, ob die Hydroborierung von Alkenen auch durch Calcium-Verbindungen katalysiert wird.



Schema 2-3: Addition von $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaH}(\text{THF})]_2$ an DPE.

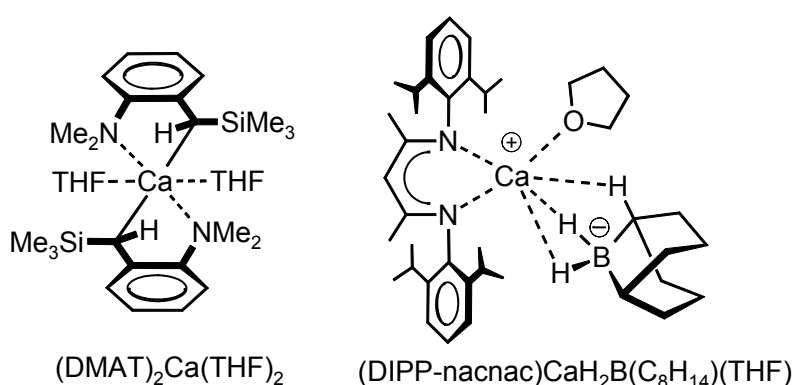
2.2 Experimente zur Calcium-katalysierten Hydroborierung von Alkenen

Die ersten Experimente zur Calcium-katalysierten Hydroborierung von Alkenen wurden mit 1,1-Diphenylethylen (DPE) als Substrat durchgeführt, da die Addition der Calciumhydrid-Spezies an die C=C-Doppelbindung schon belegt wurde und DPE auf Grund seines sterischen Anspruchs nicht polymerisieren kann. Der Fortschritt der Reaktionen wurde durch ^1H und ^{11}B NMR-Spektroskopie beobachtet. Es zeigte sich, dass DPE mit Catecholboran in Anwesenheit von 2.5 mol% $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaH}(\text{THF})]_2$ schon bei Raumtemperatur innerhalb von 72 Stunden umgesetzt wird (Tabelle 2-1, Eintrag 1). Die Reaktion benötigt ohne den Zusatz einer Calcium-Verbindung 100 °C und ist nach 20 Stunden zu 96 % abgelaufen (Tabelle 2-1, Eintrag 2 und 3). Die Reaktion lässt sich auch durch andere Calcium-Verbindungen katalysieren. Mit dem homoleptischen

Komplex Bis(2-dimethylamino- α -trimethylsilyl-benzyl)Calcium ((DMAT)₂Ca(THF)₂, Schema 2-4) als Katalysator beträgt der Umsatz der Reaktion bei 50 °C schon nach 20 Stunden 90 % (Tabelle 2-1, Eintrag 4). In Benzol verläuft die Reaktion mit katalytischen Mengen an [(DIPP-nacnac)CaH(THF)]₂ deutlich langsamer. Unter gleichen Bedingungen konnte hier nach 72 Stunden nur 38 % Umsatz beobachtet werden (Tabelle 2-1, Eintrag 5). Der Calciumborat-Komplex (DIPP-nacnac)CaH₂B(C₈H₁₄)(THF) katalysiert die Reaktion ebenfalls, jedoch ist die Reaktion mit 43 % Umsatz nach 192 Stunden relativ langsam (Tabelle 2-1, Eintrag 6).

Tabelle 2-1: Hydroborierungsergebnisse der Reaktion von DPE mit Catecholboran.

Eintrag	Katalysator	[Kat]/[DPE] (%)	Lösungsmittel	Temperatur (°C)	Zeit (Stunden)	Umsatz (%)
1	[(DIPP-nacnac)- CaH(THF)] ₂	2.5	–	25	72	95
2	–	–	–	25	72	–
3	–	–	–	100	20	96
4	(DMAT) ₂ Ca(THF) ₂	2.5	–	50	20	90
5	[(DIPP-nacnac)- CaH(THF)] ₂	2.5	Benzol	25	72	38
6	(DIPP-nacnac)- CaH ₂ B(C ₈ H ₁₄)(THF)	5	Benzol	25	192	43



Schema 2-4: Strukturformeln, von weiteren, als Hydroborierungskatalysatoren eingesetzten Verbindungen.

Die Umsätze der Hydroborierung in Anwesenheit von Calcium-Verbindungen sind vielversprechend. Die erhaltenen hydroborierten Produkte werfen jedoch einige Fragen

auf. In den NMR-Spektren der Calcium-katalysierten Reaktionen ist nur ein hydroboriertes Alken erkennbar. Bei diesem handelt es sich jedoch nicht um den erwarteten Alkylboronsäureester $\text{Ph}_2(\text{H})\text{CCH}_2\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)$, sondern um das Tris(alkyl)boran $[\text{Ph}_2(\text{H})\text{CCH}_2]_3\text{B}$. Die Verbindung konnte durch Vergleich mit ^1H NMR-Daten von $[\text{Ph}_2(\text{H})\text{CCH}_2]_3\text{B}$ nachgewiesen werden, welches durch Hydroborierung von DPE mit $\text{H}_3\text{B}(\text{SMe}_2)$ hergestellt wurde. In den ^{11}B NMR-Spektren der Hydroborierungsreaktionen von DPE mit Catecholboran sind neben dem Tris(alkyl)boran (breites Signal bei 87.6 ppm) und noch unverbrauchtem Catecholboran (Dublett, 28.8 ppm, $^1J(\text{B},\text{H}) = 191.6$ Hz), noch weitere Verbindungen sichtbar (Abbildung 2-1). Eine Verbindung zeigt ein breites Signal bei 23.2 ppm. Daneben ist noch ein scharfes Singulett bei 9.2 ppm und ein Dublett mit sehr geringer Intensität bei -13.5 ppm ($^1J(\text{B},\text{H}) = 164.8$ Hz) sichtbar.

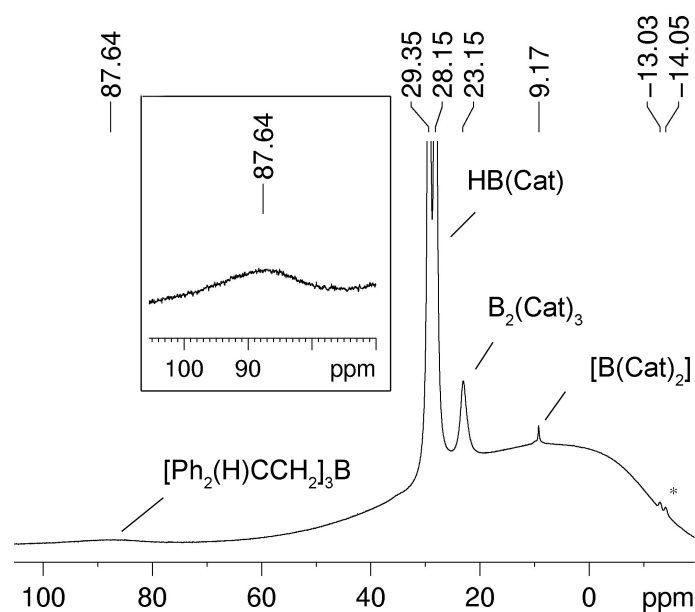


Abbildung 2-1: ^{11}B NMR-Spektrum der Reaktion von DPE mit $\text{HB}(\text{Cat})$ mit 2.5 mol% $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaH}(\text{THF})]_2$ (Benzol- d_6 , 160 MHz, 25 °C, * = unidentifiziertes Nebenprodukt).

Das Signal bei 23.2 konnte der Verbindung $\text{B}_2(\text{Cat})_3$ und das Signal bei 9.2 ppm Spezies mit dem $[\text{B}(\text{Cat})_2]^-$ -Anion zugeordnet werden (siehe dazu Kapitel 2.3).

Die Bildung des Tris(alkyl)borans in Anwesenheit von Calcium-Verbindungen zeigt, dass die Reaktion nicht nach dem in Schema 2-2 gezeigten Mechanismus verlaufen kann. Da die Addition von $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaH}(\text{THF})]_2$ an die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung von

DPE erst bei 60 °C abläuft,^[34] ist es unwahrscheinlich, dass diese Reaktion während der Hydroborierung bei Raumtemperatur stattfindet. Viel wahrscheinlicher ist es, dass die Calcium-Verbindung an das elektrophile Boran addiert, wodurch ein Calciumborat-Komplex gebildet wird. Wie Eintrag 6 in Tabelle 2-1 zeigt, katalysieren diese Verbindungen ebenfalls die Hydroborierung von Alkenen mit Catecholboran. Die stöchiometrische Reaktion von (DIPP-nacnac)CaH₂B(C₈H₁₄)(THF) mit einem Äquivalent DPE zeigt jedoch, dass die Calciumborat-Verbindung auch bei erhöhter Temperatur (80 °C) keine Reaktion mit dem Alken eingeht. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass die Calcium-Komplexe nicht unmittelbar, sondern nur indirekt an der Hydroborierung der Alkene beteiligt sind.

2.3 Die Reaktion von [(DIPP-nacnac)CaH(THF)]₂ mit Catecholboran

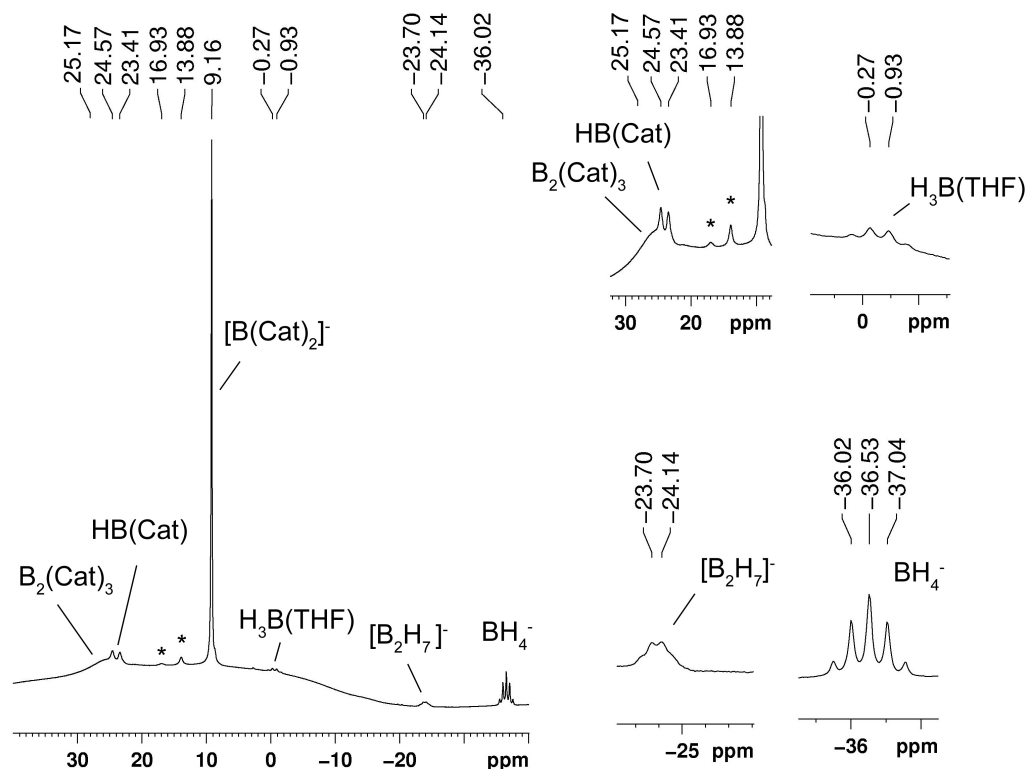


Abbildung 2-2: ¹¹B NMR-Spektrum der Reaktion von Catecholboran mit [(DIPP-nacnac)CaH(THF)] (THF-d₈, 160 MHz, 25 °C, * = unidentifizierte Nebenprodukte).

Zur Aufklärung der Mechanismen der Hydroborierung von Alkenen mit HB(Cat) in Gegenwart von Calcium-Komplexen trägt vor allem die Reaktion von [(DIPP-nacnac)CaH(THF)]₂ mit Catecholboran in THF bei. Sie führte nicht zur Bildung eines stabilen Calciumborat-Komplexes der Form (DIPP-nacnac)Ca[H₂B(Cat)], wie es bei der Addition des Calciumhydrid-Komplexes an 9-Borabicyclononan (9-BBN) der Fall ist,^[34] sondern zum Zerfall von HB(Cat). Die Lösung [(DIPP-nacnac)CaH(THF)]₂ und HB(Cat) in THF wurde nach kurzer Zeit viskos und in den ¹¹B NMR-Spektren der Reaktion konnte die Bildung mehrerer Produkte beobachtet werden (Abbildung 2-2). Die beobachteten Produkte sind in Tabelle 2-2 aufgelistet.

Tabelle 2-2: ¹¹B NMR-Daten der Reaktion von [(DIPP-nacnac)CaH(THF)]₂ mit Catecholboran (THF-*d*₈, 160 MHz, 25 °C). Mögliche Spezies mit Referenzsignalen sind angegeben.

Signal δ (ppm)	Multiplizität, ¹ J(B,H) Kopplung	Mögliche Spezies	Referenzsignal	Ref.
-36.5	quint., 82.0 Hz	Ca[BH ₄] ₂	-35.8, quint (82.0 Hz), Monoglyme	[35]
-23.9	q, 68.2 Hz	[B ₂ H ₇] ⁻	-22.7, q, Diglyme -25.3, q, (102±2 Hz), Monoglyme	[36] [37]
-0.6	q, 101.6 Hz	H ₃ B(THF)	-0.6, q, (103 Hz), THF	[37]
9.2	s	[B(Cat) ₂] ⁻	15.2, s, CD ₂ Cl ₂ 15.1, s, Toluol- <i>d</i> ₈ 14.6, s, Diglyme	[19] [38] [36]
13.9	s			
16.9	s			
23.9	d, 185.8 Hz	HB(Cat)	29.9 d, CDCl ₃ 28.8, d, (193.0 Hz), Benzol- <i>d</i> ₆	[39] (a)
25.2	s, breit	B ₂ (Cat) ₃	22.7, Singulett (breit), CD ₂ Cl ₂	[19]

(a): Referenzdaten von Catecholboran in Benzol-*d*₆ in dieser Arbeit.

Das Hauptprodukt des Zerfalls zeigt ein scharfes Singulett bei 9.2 ppm. Das breite Signal bei 25.2 ppm stammt wahrscheinlich von 2,2'-*ortho*-Phenylendioxy-bis-(1,3,2-benzodioxaborol) (B₂(Cat)₃). Diese Verbindung ist ein Zerfallsprodukt der Disproportionierung von HB(Cat). In CD₂Cl₂ gelöst zeigt reines B₂(Cat)₃ ein breites Singulett bei 22.7 ppm.^[19, 36] Daneben ist noch nicht zerfallenes HB(Cat) sichtbar (Dublett,

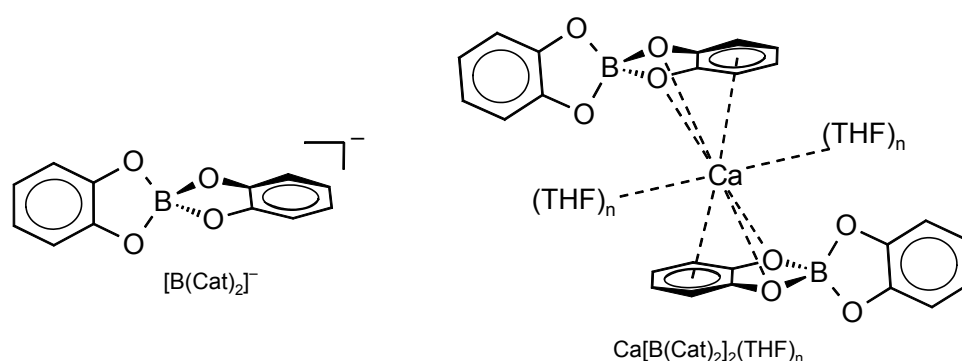
23.9 ppm). In größeren Mengen sind auch BH_4^- -Spezies entstanden, die gut durch das charakteristische Quintett bei -36.5 ppm nachgewiesen werden können. Zusätzlich liegt das Boran-THF-Addukt $\text{H}_3\text{B}(\text{THF})$ vor (Quartett bei -0.6 ppm). Das Quartett bei -23.9 ppm konnte durch Vergleich mit Referenzspektren dem $[\text{B}_2\text{H}_7]^-$ -Anion zugeordnet werden.^[36, 37] Zwei weitere Singulets mit sehr geringer Intensität sind bei 13.9 ppm und 16.9 ppm sichtbar. Sie konnten jedoch keiner Verbindung zugeordnet werden.

Obwohl in der Reaktion von $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaH}(\text{THF})]_2$ mit Catecholboran viele neue Spezies entstehen, bildet sich ein Hauptprodukt. Dieses zeigt im aromatischen Bereich des ^1H NMR-Spektrums vier gleich intensive Signale, die von zwei unterschiedlichen $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spinsystemen stammen. Dabei könnte es sich um die Signale des Bis(catecholato)borat-Anions ($[\text{B}(\text{Cat})_2]^-$) handeln (Schema 2-5). Dieses Anion entsteht ebenfalls beim Zerfall von $\text{HB}(\text{Cat})$, der durch Phosphine,^[19, 38] oder BH_4^- -Ionen^[36] eingeleitet wurde und konnte kristallin erhalten werden. Aus Symmetriegründen sind die aromatischen Ringe des $[\text{B}(\text{Cat})_2]^-$ -Anions in $[(\text{Me}_2\text{PhP})_2\text{BH}_2][\text{B}(\text{Cat})_2]$ und $\text{Na}[\text{B}(\text{Cat})_2]$ jedoch äquivalent und zeigen in ihren ^1H NMR-Spektren nur Signale eines $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spinsystems.^[19, 36] Es ist jedoch möglich, dass sich eine Calcium-Verbindung bildet, in der sich die beiden aromatischen Ringe voneinander unterscheiden. Ein $[\text{B}(\text{Cat})_2]^-$ -Anion in dem die aromatischen Ringe unterschiedlich sind, liegt in $[(i\text{-Pr})_2\text{PCH}_2]_2\text{Rh}[(\eta^6\text{-Cat})\text{B}(\text{Cat})]$ vor.^[38] Hier ist einer der aromatischen Ringe des $[\text{B}(\text{Cat})_2]^-$ -Anions η^6 an das Metall koordiniert. Im ^1H NMR-Spektrum zeigt diese Verbindung daher vier Signale der aromatischen Protonen. Eine mögliche Struktur für einen Calcium-Komplex mit unterschiedlichen aromatischen Ringen ist in Schema 2-5 dargestellt. Nur einer der aromatischen Ringe jedes $[\text{B}(\text{Cat})_2]^-$ -Anions zeigt hier eine Wechselwirkung mit dem Calcium-Ion. Eine Verbindung der Form $\text{Ca}[\text{B}(\text{Cat})_2]_2(\text{THF})_n$ konnte jedoch aus den Calcium-vermittelten Zerfallsreaktionen von Catecholboran nicht isoliert werden.

In den ^{11}B NMR-Spektren zeigt das $[\text{B}(\text{Cat})_2]^-$ -Anion in CD_2Cl_2 ein Singulett im Bereich von $14.6\text{--}15.3$ ppm,^[19, 36, 38] während das Signal im Calcium-vermittelten Zerfall von Catecholboran Hochfeld-verschoben bei 9.2 ppm erscheint (in $\text{THF-}d_8$).

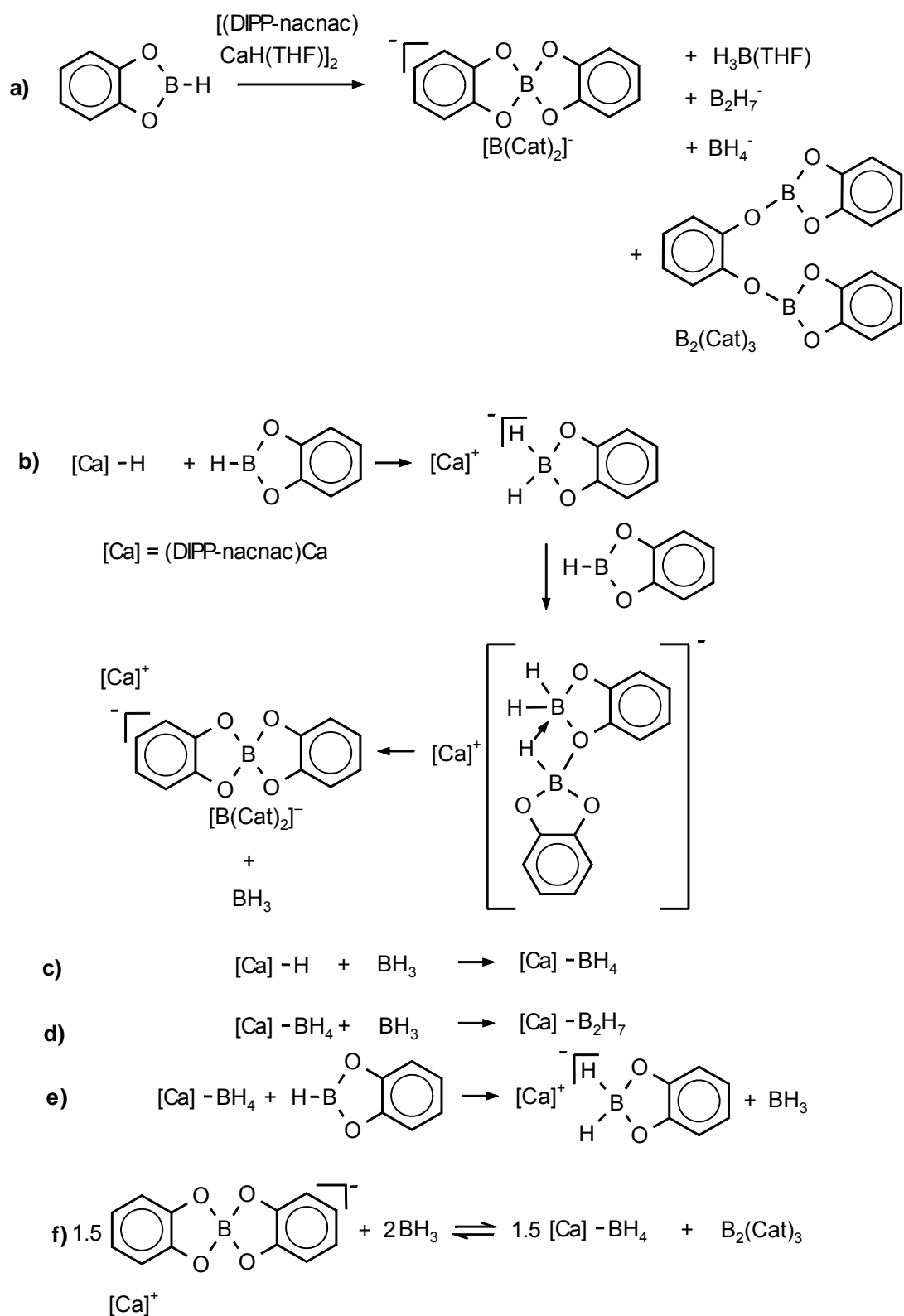
Dieser Unterschied in der chemischen Verschiebung könnte durch die Koordination zum Lewis-aciden Calcium-Ion entstanden sein.

Da beim Zerfall BH_3 gebildet wird, ist es sehr wahrscheinlich, dass dies die reaktive Spezies in der Hydroborierung ist. Es wird nur in geringen Mengen generiert und kann dann mit drei Molekülen DPE reagieren. Solch ein Zerfall von $\text{HB}(\text{Cat})$ zu BH_3 konnte auch als Nebenreaktion in Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen beobachtet werden.^[7, 13, 18-20]



Schema 2-5: Struktur von $[\text{B}(\text{Cat})_2]^-$ und mögliche Struktur einer $\text{Ca}[\text{B}(\text{Cat})_2]_2(\text{THF})_n$ Verbindung.

In Schema 2-6 ist Zerfallsreaktion von Catecholboran noch einmal dargestellt. Zusätzlich sind mögliche Mechanismen für die Bildung der in den ^{11}B NMR-Spektren beobachteten Spezies skizziert. Schema 2-6b zeigt einen möglichen Mechanismus zur Bildung des Anions $[\text{B}(\text{Cat})_2]^-$. Er beginnt mit der Addition des Hydrid-Liganden an $\text{HB}(\text{Cat})$. Dadurch wird die Nukleophilie der O-Atome erhöht. Es kommt zur Addition an ein weiteres $\text{HB}(\text{Cat})$ -Molekül und zu Austauschreaktionen der Liganden. Schließlich bildet sich BH_3 und das Anion $[\text{B}(\text{Cat})_2]^-$. Das BH_3 -Molekül kann durch noch vorhandene Calciumhydrid-Verbindungen abgefangen werden und Calciumborat-Spezies bilden (Schema 2-6c). Diese können erneut ein Molekül BH_3 abfangen und Verbindungen mit dem $[\text{B}_2\text{H}_7]^-$ -Anion generieren (Schema 2-6d). Die BH_4^- -Spezies können aber auch einen Hydrid-Liganden an Catecholboran übertragen und so ebenfalls den Zerfall initiieren (Schema 2-6e). Dadurch kann erklärt werden, dass der Calciumborat-Komplex $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaH}_2\text{B}(\text{C}_8\text{H}_{14})$ die Hydroborierung von DPE vermittelt.



Schema 2-6: a) Durch Calcium-Verbindung eingeleiteter Zerfall von Catecholboran. b) Möglicher Zerfallsmechanismus von HB(Cat) eingeleitet durch [Ca]-H ([Ca] = (DIPP-nacnac)Ca). c) Mögliche Bildung der BH₄⁻-Spezies. d) Mögliche Bildung der B₂H₇⁻-Spezies. e) Hydridübertragung vom BH₄⁻-Ion auf Catecholboran. f) Bildung von B₂(Cat)₃.

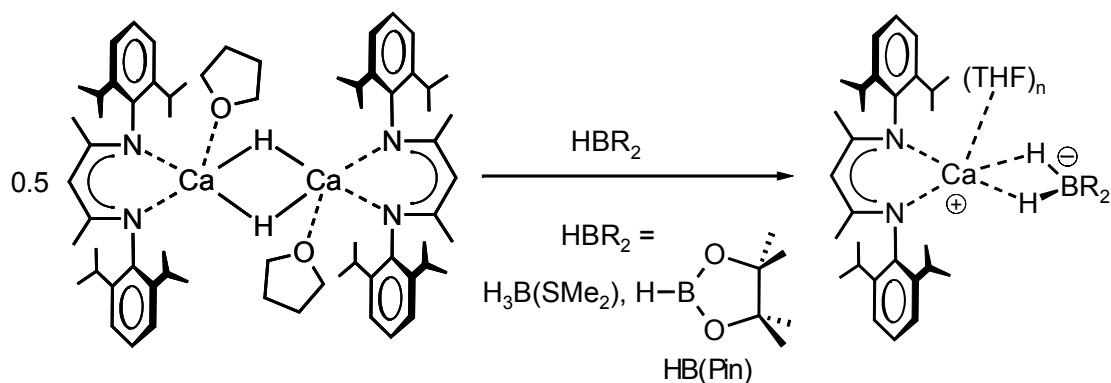
Die in Schema 2-6 dargestellten Reaktionen basieren auf Mechanismen, die für den Zerfall von Catecholboran durch Phosphine und durch NaBH_4 postuliert wurden.^[19, 36] Mehrere Beobachtungen sprechen dafür, dass dieser Mechanismus auch hier auftritt:

1. Das in Anwesenheit der Calcium-Verbindungen gefundene, hydroborierte Produkt ist ein Tris(alkyl)boran. Dies konnte durch Vergleich mit einem Hydroborierungsexperiment von DPE mit $\text{H}_3\text{B}(\text{SMe}_2)$ nachgewiesen werden.
2. Die Addition des Hydrid-Liganden an $\text{HB}(\text{Cat})$ führt zu instabilen Produkten die direkt zerfallen. Mit dem weniger reaktiven Pinakolboran $\text{HB}(\text{Pin})$ (Schema 2-7) war es jedoch möglich, das entsprechende Borat $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaH}_2\text{B}(\text{Pin})]_3$ zu isolieren. Es kristallisiert in 54 % Ausbeute aus einer Reaktionsmischung von $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaH}(\text{THF})]_2$ und $\text{HB}(\text{Pin})$ aus und konnte strukturell charakterisiert werden (siehe Kapitel 2.4). Die isolierte Verbindung ist erstaunlich stabil. Selbst nach mehreren Tagen bei erhöhten Temperaturen (60 °C) in einer Benzol- d_6 -Lösung zeigt sie keinen Zerfall. Werden die Kristalle der Verbindung jedoch nicht isoliert und verbleiben in der Mutterlauge, kommt es zum Zerfall. Wahrscheinlich verläuft dieser Zerfall über ähnliche Mechanismen wie sie in Schema 2-6 gezeigt sind. Das zeigt, dass der Dihydridoborat-Komplex in Gegenwart von Pinakolboran nicht stabil ist. Die Isolation der Verbindung war anscheinend nur auf Grund der geringen Löslichkeit von $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaH}_2\text{B}(\text{Pin})]_3$ möglich.
3. Alle Spezies, die bei Zerfallsreaktionen von Catecholboran in Gegenwart von NaBH_4 im ^{11}B NMR-Spektrum beobachtet wurden (BH_4^- , $[\text{B}_2\text{H}_7]^-$, BH_3 , $[\text{B}(\text{Cat})]^-$, $\text{B}_2(\text{Cat})_3$),^[36] konnten auch in der Calcium-vermittelten Reaktion nachgewiesen werden (Tabelle 2-2). Dies legt nahe, dass sich die durch NaBH_4 - und die durch Calcium-vermittelten Zerfallsmechanismen von Catecholboran sehr ähnlich sind.
4. Die Reaktion f) in Schema 2-6 beschreibt eine mögliche Route zur Entstehung von $\text{B}_2(\text{Cat})_3$. Es ist formal die Rückreaktion der Bildung von $[\text{B}(\text{Cat})_2]^- \text{Na}^+$ aus $\text{B}_2(\text{Cat})_3$ und NaBH_4 .^[36]

Die hier gefundenen Ergebnisse legen nahe, dass Calcium-Komplexe die Hydroborierung von Alkenen mit $\text{HB}(\text{Cat})$ nur indirekt beeinflussen. Sie katalysieren vielmehr den Zerfall von $\text{HB}(\text{Cat})$ zu BH_3 , welches die eigentliche katalytisch aktive Spezies ist. Daher sollte man bei dieser Reaktion eher von einer durch Calcium-Komplexe

vermittelten, als von einer katalysierten Hydroborierung sprechen. Arase *et al.* berichteten darüber, dass LiBH_4 die Hydroborierung von Alkenen mit Catecholboran bei sehr milden Bedingungen ermöglicht.^[40] Die Organoborane wurden hier jedoch nicht weiter untersucht, sondern direkt oxidativ zum Alkohol aufgearbeitet. Die hier dargestellten Ergebnisse deuten darauf hin, dass bei dieser Reaktion ebenfalls BH_3 die eigentlich reaktive Spezies ist. Wie Burgess und Jaspars in ihrem Artikel "Hydroboration Reactions Mediated by Bis(mesityl)niobium: Beware of the Trojan Horse"^[21] deutlich gemacht haben, sagt die Tatsache, dass nach oxidativer Aufarbeitung der Hydroborierungsprodukte der Alkohol aus dem Alken erhalten wird, nichts über die reaktive Spezies und den Mechanismus aus, über den die Hydroborierung verläuft. Der Metallkatalysator muss an der Übertragung der B–H-Gruppe an das Alken beteiligt sein um Chemo-, Regio- und Enantioselektivität vermitteln zu können.

2.4 Synthese, Strukturen und Eigenschaften der Calciumborat-Komplexe



Schema 2-7: Darstellung von Calciumborat-Verbindungen.

Calciumborat-Komplexe können sehr einfach durch Addition von $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaH}(\text{THF})_2]$ an Borane hergestellt werden (Schema 2-7). Aus einer Lösung von äquimolaren Mengen des Calciumhydrid-Komplexes und Pinakolboran oder $\text{H}_3\text{B}(\text{SMe}_2)$ konnten die entsprechenden Borat-Komplexe $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaBH}_4(\text{THF})_2$

und $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaH}_2\text{B}(\text{Pin})]_3$, beim Abkühlen der Reaktionslösungen, kristallin erhalten und strukturell charakterisiert werden.

Der Komplex $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaBH}_4(\text{THF})_2$ ist sowohl in Benzol, als auch in THF löslich. In $\text{THF-}d_8$ gelöst zeigt die BH_4^- -Gruppe im ^{11}B NMR-Spektrum ein Hochfeldverschobenes Quintett bei -35.0 ppm ($^1J(\text{B},\text{H}) = 82.2$ Hz). Dieses Signal ist in guter Übereinstimmung mit dem Signal der BH_4^- -Gruppe, das während des Zerfalls von Catecholboran auftritt (Quintett, -36.5 ppm, $^1J(\text{B},\text{H}) = 82.0$ Hz).

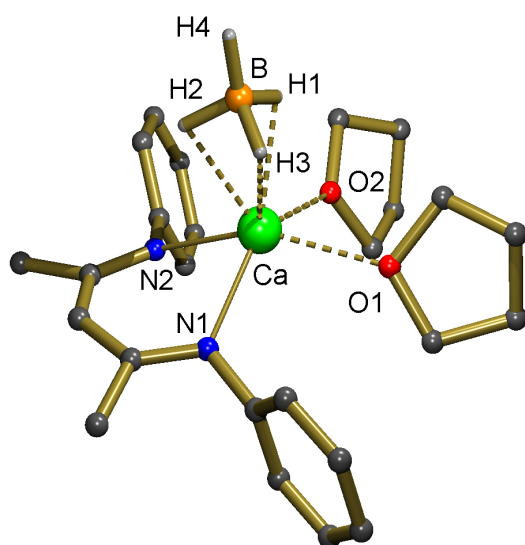


Abbildung 2-3: Kristallstruktur von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaBH}_4(\text{THF})_2$. Die *i*-Pr-Gruppen und die Wasserstoffatome werden zur besseren Übersicht nicht gezeigt. Nur die Wasserstoffatome der BH_4 -Gruppe sind dargestellt.

Die Kristallstruktur von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaBH}_4(\text{THF})_2$ ist in Abbildung 2-3 (Tabelle 2-3) gezeigt. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei ähnliche, monomere Komplexe von denen nur einer dargestellt ist. In den monomeren Komplexen ist das Calcium-Ion durch die beiden Stickstoffatome des DIPP-nacnac-Liganden, das BH_4^- -Ion und zwei THF-Liganden koordiniert. Wenn man das BH_4^- -Ion als einen Liganden betrachtet, kann man das Calcium-Ion als pentakoordiniert beschreiben. Es ist dann als verzerrt quadratisch pyramidal koordiniert anzusehen. Das BH_4^- -Ion ist über einen $(\eta^3)\text{HBH}_3\cdots\text{Ca}$ -Kontakt gebunden. Die $\text{Ca}\cdots\text{H}$ -Kontakte liegen in einem Bereich von $2.27(4)$ - $2.46(3)$ Å. Durchschnittlich betragen die $\text{Ca}\cdots\text{H}$ -Kontakte $2.37(5)$ Å und sind damit ein wenig kürzer als im Komplex $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ ($2.46(3)$ Å).^[35] In diesem Komplex liegen ebenfalls $(\eta^3)\text{HBH}_3\cdots\text{Ca}$ -Kontakte vor, jedoch ist die

Koordinationszahl (KZ = 6) größer als die Koordinationszahl (KZ = 5) in (DIPP-nacnac)CaBH₄(THF)₂ (das (η^3)HBH₃⁻-Ion wird dabei als ein Ligand angesehen).

Tabelle 2-3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) in (DIPP-nacnac)CaBH₄(THF)₂ von beiden Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Durchschnittswerte sind in [] angegeben.

(DIPP-nacnac)CaBH ₄ (THF) ₂					
Ca–N1	2.380(3)/2.371(3) [2.376(3)]	Ca···H1	2.39(3)/2.27(4) [2.33(4)]	N1–Ca–O1	92.31(8)/93.23(9) [92.77(9)]
Ca–N2	2.404(3)/2.402(3) [2.403(3)]	Ca···H2	2.46(3)/2.41(5) [2.44(5)]	N2–Ca –O1	90.62(9)/89.86(8) [90.24(9)]
Ca···O1	2.429(2)/2.425(3) [2.427(3)]	Ca···H3	2.36(3)/2.30(4) [2.33(4)]	O1–Ca –O2	75.77(8)/75.31(8) [75.54(8)]
Ca···O2	2.410(2)/2.412(2) [2.411(2)]	N1–Ca –N2	80.07(9)/80.36(9) [80.21(9)]	N1–Ca –B	112.60(13)/112.50(13) [112.55(13)]
Ca···B	2.596(5)/2.604(5) [2.600(5)]			O1–Ca –B	100.44(12)/101.52(14) [100.98(14)]

Die Verbindung mit dem Pinakolborat-Anion ist ebenfalls in aromatischen Lösungsmitteln löslich. Wie schon erwähnt ist es bei erhöhten Temperaturen (60 °C) über mehrere Tage stabil und zeigt keinen Zerfall. In Benzol gelöst zeigt es im ¹¹B NMR-Spektrum ein breites Triplett der BH₂ Gruppe bei 2.1 ppm (¹J(B,H) = 91 Hz), welches im Vergleich zum Signal von Pinakolboran (28.07 ppm) deutlich Hochfeldverschoben ist.

Die Kristallstruktur von [(DIPP-nacnac)CaH₂B(Pin)]₃ zeigt ein C₃-symmetrisches Trimer, mit Pinakolborat-Einheiten, die die Calcium-Ionen über die Sauerstoffatome vernetzen (Abbildung 2-4, Tabelle 2-4). Die DIPP-nacnac-Liganden und die Me₂C–CMe₂-Brücken der Pinakolborat-Gruppen schirmen einen zwölfgliedrigen [Ca···O–B–O]₃-Ring im Inneren ab. Die hydridischen B–H-Wasserstoffatome sind zum Zentrum des Trimers gerichtet und weisen einen relativ geringen Abstand voneinander auf (3.123–3.424 Å).

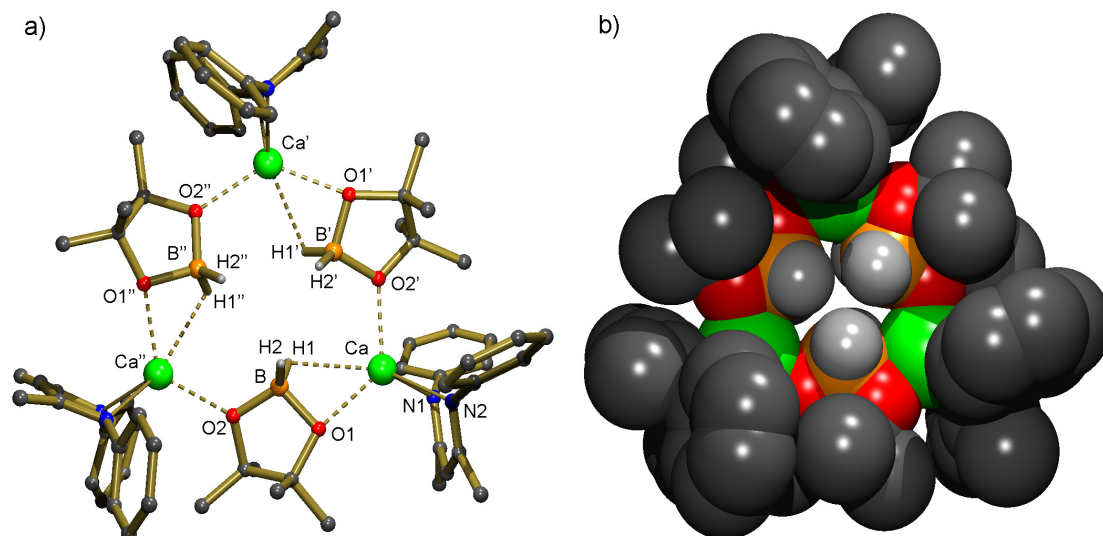


Abbildung 2-4: a) Kristallstruktur von $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaH}_2\text{B(Pin)}]_3$ (Symmetrieoperationen: $X' = 1/2 + z, 3/2 - x, 1 - y$; $X'' = 3/2 - y, 1 - z, -1/2 + x$) und b) Kalottenmodell (Farbkodierung: Ca = grün, O = rot, B = orange, H = hellgrau, C = dunkelgrau). Die $i\text{-Pr}$ -Gruppen und die H-Atome werden zur besseren Übersicht nicht gezeigt. Nur die H-Atome der $\text{H}_2\text{B(Pin)}$ -Gruppe sind dargestellt.

Im ersten Moment ist es überraschend, dass die hydridischen B–H-Protonen, die eine negative Partialladung tragen sollten, so eng benachbart sind (Abbildung 2-4b). Hier tragen aber wahrscheinlich die elektronegativeren Sauerstoffatome den größten Teil der negativen Ladung an der Pinakolborat-Gruppe. Daher sind diese Gruppen auch hauptsächlich über die Sauerstoffatome an die Calcium-Ionen koordiniert und nicht wie in $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaH}_2\text{B(C}_8\text{H}_{14})(\text{THF})$ über die hydridischen B–H-Wasserstoffatome. In $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaH}_2\text{B(Pin)}]_3$ gibt es nur einen $\text{Ca}\cdots\text{H}$ -Kontakt, der mit $2.60(4) \text{ \AA}$ deutlich länger ist als die $\text{Ca}\cdots\text{H}$ -Kontakte in $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaH}_2\text{B(C}_8\text{H}_{14})(\text{THF})$ ($2.13(2)–2.36(2) \text{ \AA}$),^[34] oder in $(\text{DIPP-nacnac})\text{Ca-BH}_4(\text{THF})_2$ (durchschnittlich $2.37(5) \text{ \AA}$). Auch die $\text{Ca}\cdots\text{O}$ -Abstände sind mit $2.299(3) \text{ \AA}$ und $2.313(3) \text{ \AA}$ relativ kurz. Die $\text{Ca}\cdots\text{O}$ -Kontakte zu THF-Liganden in Calcium-Komplexen mit dem DIPP-nacnac-Liganden betragen durchschnittlich $2.386(3) \text{ \AA}$.^[33, 34, 41, 42]

Der Komplex $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaH}_2\text{B(Pin)}]_3$ ist ein seltenes Beispiel eines trimeren $(\text{DIPP-nacnac})\text{Ca}$ -Komplexes. Bis jetzt ist nur der Calciumcyanid-Komplex $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaCN}(\text{THF})]_3$ bekannt, welcher eine trimere Struktur besitzt.^[42] $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaH}_2\text{B(Pin)}]_3$ ist auch die erste Hauptgruppenmetall-Verbindung mit dem $[\text{H}_2\text{B(Pin)}]^-$ -Borat. Es sind jedoch Ruthenium-Komplexe bekannt, bei denen dieses

Borat an das Metall koordiniert ist. Dort ist es jedoch über die BH₂-Gruppe gebunden und zeigt keine Metall-Sauerstoff-Kontakte.^[43, 44]

Tabelle 2-4: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) in [(DIPP-nacnac)CaH₂B(Pin)]₃ (Symmetrieoperationen: X' = 1/2 + z, 3/2 - x, 1 - y; X'' = 3/2 - y, 1 - z, -1/2 + x).

[(DIPP-nacnac)CaH ₂ B(Pin)] ₃					
Ca–N1	2.367(3)	Ca···H1	2.60(4)	N1–Ca–O1	112.85(11)
Ca–N2	2.372(3)	Ca···H2	3.04(6)	N1–Ca–O2	107.39(11)
Ca···O1	2.313(3)	Ca···H2'	3.36(6)	N2–Ca–O1	104.71(10)
Ca···O2'	2.299(3)	B–O1	1.489(6)	N2–Ca–O2	113.14(10)
Ca···B	2.830(5)	B–O2	1.459(6)	O1–Ca–O2	128.04(11)
Ca···B'	3.259(5)	N1–Ca–N2	80.74(10)	O1–B–O2	103.8(3)

2.5 Zusammenfassung

Calcium-Verbindungen ermöglichen die Hydroborierung von Alkenen durch Catecholboran unter milden Bedingungen. Dabei sind sie jedoch nur indirekt an der Hydroborierung beteiligt, denn sie katalysieren den Zerfall von Catecholboran zu BH₃, welches die eigentliche reaktive Spezies ist. Dies konnte durch Untersuchungen der Zerfallsprozesse von Catecholboran in Gegenwart des kohlenwasserstofflöslichen Calciumhydrid-Komplexes gezeigt werden.

Außerdem konnten die zwei neuen Calciumborat-Verbindungen (DIPP-nacnac)CaBH₄(THF)₂ und [(DIPP-nacnac)CaH₂B(Pin)]₃ durch Reaktion des Calciumhydrid-Komplexes mit Boranen dargestellt werden.

2.6 Experimenteller Teil

Die folgenden Ausgangsmaterialien wurden durch die Synthese gemäß entsprechenden Literaturvorschriften erhalten: $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaH}(\text{THF})]_2$,^[33] $(\text{DMAT})_2\text{Ca}$,^[45] $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaH}_2\text{B}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{THF})$.^[34] Catechol- und Pinakolboran wurden vor Gebrauch durch Destillation gereinigt. 1,1-Diphenylethylen (DPE) wurde vor Gebrauch über Nacht bei 60 °C über CaH_2 getrocknet.

Allgemeine Vorschrift zur Durchführung der Hydroborierungsexperimente mit Catecholboran: DPE (360 mg, 2 mmol) und Catecholboran (360 mg, 3 mmol) wurden in einem Schlenk gelöst und gerührt. Zu dieser Lösung wurden 5 mol% des entsprechenden Katalysators gegeben (2.5 mol% für $(\text{DMAT})_2\text{Ca}(\text{THF})_2$; dies sind 5 mol% bezogen auf die aktive Gruppe), die Lösung entsprechend temperiert und gerührt. In regelmäßigen Intervallen wurden Proben entnommen und durch NMR-Spektroskopie untersucht. In den Ansätzen in Lösung wurde das Alken mit $\text{HB}(\text{Cat})$ in 3 mL Benzol gelöst. In den NMR-Spektren konnten folgende Verbindungen identifiziert werden.

Reaktion ohne Calcium-Verbindung:

$\text{Ph}_2(\text{H})\text{CCH}_2\text{B}(\text{Cat})$: ^1H NMR (500 MHz, $[\text{Benzol-}d_6/\text{THF-}d_8]$, 25 °C): δ = 1.95 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})$ = 8.1 Hz, 2H, CH_2), 4.52 (t, $^3\text{J}(\text{H,H})$ = 8.1 Hz, 1H, CH), 6.70 (m, 2H, Cat), 6.93 (m, 2H, Cat), 6.98 (m, 2H, Aryl), 7.07 (m, 2H, Aryl), 7.20 (m, 2H, Aryl). ^{11}B NMR (160 MHz, $[\text{Benzol-}d_6/\text{THF-}d_8]$, 25 °C): δ = 35.1 ppm (br, $\text{Ph}_2(\text{H})\text{CCH}_2\text{B}(\text{Cat})$).

Alle Signale im ^{11}B NMR-Spektrum: ^{11}B NMR (160 MHz, $[\text{Benzol-}d_6/\text{THF-}d_8]$, 25 °C): δ = 23.2 ppm (br, $\text{B}_2(\text{Cat})_3$), 35.1 ppm (br, $\text{Ph}_2(\text{H})\text{CCH}_2\text{B}(\text{Cat})$).

Reaktionen in Anwesenheit einer Calcium-Verbindung:

$(\text{Ph}_2(\text{H})\text{CCH}_2)_3\text{B}$: ^1H NMR (300 MHz, $[\text{Benzol-}d_6]$, 25 °C): δ = 1.97 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})$ = 7.9 Hz, 2H, CH_2), 4.28 (t, $^3\text{J}(\text{H,H})$ = 7.9 Hz, 2H, CH), 7.02 (m, 4H, Aryl), 7.10 (m, 2H, Aryl), 7.02 (m, 4H, Aryl); ^{11}B NMR (160 MHz, $[\text{Benzol-}d_6]$, 25 °C): δ = 87.6 ppm (br, $(\text{Ph}_2(\text{H})\text{CCH}_2)_3\text{B}$).

Alle Signale im ^{11}B NMR-Spektrum: ^{11}B NMR (160 MHz, $[\text{Benzol-}d_6]$, 25 °C): $\delta = -13.5$ (d, $^1J(\text{B},\text{H}) = 164.8$ Hz, in Spuren), 9.2 (s, $[\text{B}(\text{Cat})_2]^-$), 23.2 (br, $\text{B}_2(\text{Cat})_3$), 28.8 (d, $^1J(\text{B},\text{H}) = 191.6$ Hz, Catecholboran), 87.6 ppm (br, $(\text{Ph}_2(\text{H})\text{CCH}_2)_3\text{B}$).

Hydroborierung von DPE mit $\text{H}_3\text{B}(\text{SMe}_2)$: Die Hydroborierung wurde im NMR-Röhrchen durchgeführt. DPE (54 mg, 0.3 mmol) und $\text{H}_3\text{B}(\text{SMe}_2)$ (94 %-ig) (25 mg, 0.31 mmol) wurden in 0.6 mL Benzol- d_6 gelöst und die Lösung 3 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Anschließend wurde die Lösung durch ^1H NMR-Spektroskopie untersucht. Sie zeigt ein Gemisch von Mono-, Bis- und Tris(alkyl)boran.

Reaktion von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaH}_2\text{B}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{THF})$ mit DPE: $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaH}_2\text{B}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{THF})$ (20 mg, 0.031 mmol) und DPE (10 mg 0.055 mmol) wurden im NMR-Röhrchen in 0.5 mL Benzol- d_6 gelöst. Die Lösung wurde stufenweise bis auf 80 °C erhitzt und der Verlauf der Reaktion durch ^1H NMR-Spektroskopie verfolgt. Es konnte keine Reaktion beobachtet werden.

Reaktion von $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaH}(\text{THF})]_2$ und Catecholboran: $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaH}(\text{THF})]_2$ (30 mg, 0.028 mmol) wurde im NMR-Röhrchen in 0.6 mL THF- d_8 gelöst. Zu dieser Lösung wurde Catecholboran gegeben (68 mg, 0.56 mmol) und die Reaktion durch ^1H und ^{11}B NMR-Spektroskopie verfolgt. Kurze Zeit nach Zugabe des Borans wurde die Lösung viskos. In den NMR-Spektren konnten folgende Spezies beobachtet werden:

$[\text{B}(\text{Cat})_2]^-$: ^1H NMR (300 MHz, $[\text{THF-}d_8]$, 25 °C): $\delta = 6.22$ (m, AA'XX' Spinsystem, 2H), 6.38 (m, AA'XX' Spinsystem, 2H), 6.65 (m, AA'XX' Spinsystem, 2H), 6.71 (m, AA'XX' Spinsystem, 2H).

Alle Signale im ^{11}B NMR-Spektrum: ^{11}B NMR (160 MHz, $[\text{THF-}d_8]$, 25 °C): $\delta = -36.5$ (quint. $^1J(\text{B},\text{H}) = 82.0$ Hz, BH_4), -23.9 (q, $^1J(\text{B},\text{H}) = 68.2$ Hz, $[\text{B}_2\text{H}_7]^-$), -0.6 ppm (q, $^1J(\text{B},\text{H}) = 101.6$ Hz, $\text{BH}_3(\text{THF})$), 9.1 (s, $[\text{B}(\text{Cat})_2]^-$), 13.9 (s, in Spuren), 17.1 (s, in Spuren), 24.9 (d, $^1J(\text{B},\text{H}) = 185.8$ Hz, Catecholboran), 25.2 (br, $\text{B}_2(\text{Cat})_3$).

Synthese von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaBH}_4(\text{THF})_2$: $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaH}(\text{THF})]_2$ (212 mg; 0.40 mmol) wurden in 1.3 mL THF gelöst. Zu dieser Lösung wurde langsam $\text{BH}_3(\text{SMe}_2)$ (33 mg, 0.43 mmol) zugegeben. Diese Lösung wurde langsam auf 8 °C gekühlt. Dabei fielen farblose Blöcke von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaBH}_4(\text{THF})_2$ aus der Lösung

aus. Ausbeute: 148 mg, 0.24 mmol, 60 %. Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{37}H_{61}BCaH_2N_2O_2$ ($M = 616.78$): C 72.05, H 9.97; gefunden: C 71.71, H 9.71. 1H NMR (300 MHz, [Benzol- d_6], 25 °C): $\delta = -0.14$ (q, $^1J(B,H) = 82.2$ Hz, 4H, BH_4), 1.23 (d, $^3J(H,H) = 6.8$ Hz, 12H, *i*-Pr), 1.25 (d, $^3J(H,H) = 6.8$ Hz, 12H, *i*-Pr), 1.33 (m, 8H, THF), 1.68 (s, 6H, Me Rückgrat), 3.24 (sept, $^3J(H,H) = 6.8$ Hz, 4H, *i*-Pr), 3.53 (m, 8H, THF), 4.80 (s, 1H, Rückgrat), 7.13 (m, 6H, Aryl). ^{11}B NMR (160 MHz, [Benzol- d_6], 25 °C): $\delta = -33.3$ (quint, $^1J(B,H) = 82.2$ Hz); ^{11}B NMR (160 MHz, [THF- d_8], 25 °C): $\delta = -35.0$ (quint, $^1J(B,H) = 82.2$ Hz). ^{13}C NMR (300 MHz, [Benzol- d_6], 25 °C): $\delta = 24.8$ (*i*-Pr), 25.0 (*i*-Pr), 25.1 (Me Rückgrat), 25.5 (*i*-Pr), 28.4 (THF), 69.0 (THF), 94.5 (Rückgrat), 123.8 (Aryl), 124.5 (Aryl), 142.1 (Aryl), 146.9 (Aryl), 165.8 (Rückgrat).

Synthese von [(DIPP-nacnac)CaH₂B(Pin)]₃: Eine Lösung von [(DIPP-nacnac)-CaH(THF)]₂ (200 mg; 0.38 mmol) und einem Überschuss Pinakolboran (191 mg; 1.49 mmol) in 3.0 mL Benzol wurde für 40 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und die Lösung dann auf 8 °C gekühlt. Nach 30 Minuten konnten farblose Blöcke von [(DIPP-nacnac)CaH₂B(Pin)]₃ aus der trüben Lösung isoliert werden. Ausbeute: 120 mg, 0.18 mmol, 48 %. Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{35}H_{55}BCaH_2N_2O_2(C_6H_6)$ ($M = 664.45$): C 74.07, H 9.25; gefunden: C 74.52, H 8.92. 1H NMR (300 MHz, [Benzol- d_6], 25 °C): $\delta = 0.89$ (s, 6H, Me H₂B(Pin)), 0.90 (s, 6H, Me H₂B(Pin)), 1.19 (d, $^3J(H,H) = 6.4$ Hz, 6H, *i*-Pr), 1.26 (d, $^3J(H,H) = 6.7$ Hz, 6H, *i*-Pr), 1.34 (d, $^3J(H,H) = 6.9$ Hz, 6H, *i*-Pr), 1.46 (d, $^3J(H,H) = 6.9$ Hz, 6H, *i*-Pr), 1.68 (s, 6H, Me Rückgrat), 3.07 (sept, $^3J(H,H) = 6.9$ Hz, 2H, *i*-Pr), 3.33 (br, 2H, H₂B), 3.42 (sept, $^3J(H,H) = 6.9$ Hz, 2H, *i*-Pr), 4.74 (s, 1H, Rückgrat), 7.17-7.14 (m, 4H, Aryl). ^{11}B NMR (160 MHz, [Benzol- d_6], 25 °C): $\delta = 2.1$ (t, (br) $^1J(B,H) = 91$ Hz). ^{13}C NMR (300 MHz, [Benzol- d_6], 25 °C): $\delta = 25.6$ (*i*-Pr), 25.8 (*i*-Pr), 25.8 (*i*-Pr), 26.0 (*i*-Pr), 26.7 (Me Rückgrat), 29.5 (*i*-Pr), 29.8 (H₂B(Pin)), 29.9 (H₂B(Pin)), 81.5 (H₂B(Pin)), 82.5 (H₂B(Pin)), 95.0 (Rückgrat), 125.1 (Aryl), 125.1 (Aryl), 125.9 (Aryl), 129.1 (Aryl), 142.7 (Aryl), 143.4 (Aryl), 148.9 (Aryl), 166.9 (Rückgrat).

Kristallstrukturanalyse von (DIPP-nacnac)CaBH₄(THF)₂: Die asymmetrische Einheit enthielt ein Loch mit zwei fehlgeordneten Hexanmolekülen, die mit der SQUEEZE Funktion herausgerechnet wurden. Das Loch besitzt ein Volumen von 230 Å³, ist um ein Inversionszentrum angeordnet und enthält 98 Elektronen. Alle H-Atome mit Ausnahme der an THF konnten in der Differenz-Fourier-Karte gefunden

und isotrop verfeinert werden. Die H-Atome am THF wurden auf berechnete, ideale Positionen gesetzt.

Kristallstrukturanalyse von [(DIPP-nacnac)CaH₂B(Pin)]₃: Es befinden sich zwei Moleküle Benzol in der asymmetrischen Einheit. Eines ist relativ gut geordnet und konnte verfeinert werden, das Andere ist mit der SQUEEZE Funktion herausgerechnet worden. Das Loch besitzt ein Volumen von 250 Å³ und enthält 59 Elektronen. Der Fünfring der Borat-Gruppe ist fehlgeordnet. Die Me₂C-CMe₂-Brücke der Borat-Einheit kann zwei unterschiedliche Positionen einnehmen, wodurch sich die Struktur nicht optimal verfeinern ließ. Alle H-Atome mit Ausnahme des H-Atoms an N3 wurden auf berechnete, ideale Positionen gesetzt. Das H-Atom an N3 konnte in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und isotrop verfeinert werden. Die H-Atome an der BH₃-Gruppe wurden berechnet.

Die Daten der Kristallstrukturen sind in Tabelle 2-5 angegeben.

Tabelle 2-5: Kristallstrukturdaten der Verbindungen.

Verbindung	(DIPP-nacnac)CaBH ₄ (THF) ₂	[(DIPP-nacnac)CaH ₂ B(Pin)] ₃
Formel	C ₃₇ H ₆₁ CaN ₂ O ₂	C ₁₀₅ H ₁₆₅ B ₃ Ca ₃ N ₆ O ₆ , 3(C ₆ H ₆)
<i>M</i>	616.77	1994.43
Größe (mm ³)	0.2 x 0.3 x 0.5	0.2 x 0.2 x 0.2
Kristallsystem	triklin	kubisch
Raumgruppe	<i>P</i> –1	<i>Pa</i> –3
<i>a</i> (Å)	14.6759(3)	29.2765(10)
<i>b</i> (Å)	15.6628(3)	29.2765(10)
<i>c</i> (Å)	17.7136(4)	29.2765(10)
α	75.614(1)	90
β	81.328(1)	90
γ	70.817(1)	90
<i>V</i> (Å ³)	3714.42(14)	25093.3(15)
<i>Z</i>	4	8
ρ (g·cm ^{–3})	1.103	1.056
μ (MoK α) (mm ^{–1})	0.201	0.183
<i>T</i> (°C)	–123	–70
θ (max)	23.0	27.5
Refl. total, unabhängig	36582, 10295	242723, 9612
<i>R</i> _{int}	0.089	0.098
Gef. Refl. (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	5963	7253
Parameter	845	481
<i>R</i> ₁	0.0511,	0.0779
<i>wR</i> ₂	0.1416	0.2190
GOF	1.11	1.16
min/max Rest e-Dichte (e·Å ^{–3})	–0.23/0.32	–0.46/0.60

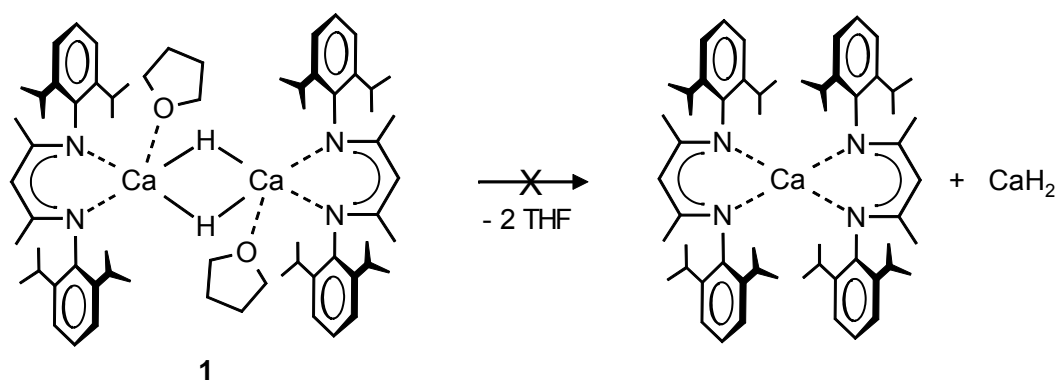
2.7 Literaturangaben

- [1] A. Pelter, K. Smith, H. C. Brown, *Borane Reagents*, Academic Press limited, London, **1988**.
- [2] H. C. Brown, *Organic Syntheses via boranes.*, Wiley-Interscience, New York, **1972**.
- [3] H. C. Brown, S. K. Gupta, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1816.
- [4] H. C. Brown, S. K. Gupta, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5249.
- [5] D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, 24, 878.
- [6] K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1179.
- [7] C. M. Crudden, D. Edwards, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2003, 4695.
- [8] A.-M. Carroll, T. P. O'Sullivan, P. J. Guiry, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 609.
- [9] H. Wadepohl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36.
- [10] M. Srebnik, *Organometallics* **1995**, 14, 3127.
- [11] S. Pereira, M. Srebnik, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 909.
- [12] E. A. Bijpost, R. Duchateau, J. H. Teuben, *J. Mol. Cat. A* **1995**, 95, 121.
- [13] K. Burgess, W. A. van der Donk, *Organometallics* **1994**, 13, 3616.
- [14] X. He, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1696.
- [15] K. Harrison, N., T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9220.
- [16] D. A. Evans, A. R. Muci, R. Stürmer, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5307.
- [17] G. A. Molander, D. Pfeiffer, *Org. Lett.* **2001**, 3, 361.
- [18] K. Burgess, W. A. van der Donk, S. A. Westcott, T. B. Marder, R. T. Baker, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9350.
- [19] S. A. Westcott, H. P. Blom, T. B. Marder, T. R. Baker, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2175.
- [20] S. A. Westcott, H. P. Blom, T. B. Marder, R. T. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8863.
- [21] K. Burgess, M. Jaspars, *Tetrahedron Letters* **1993**, 34, 6813.
- [22] R. A. Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *Organometallics* **1990**, 9, 1128.
- [23] M. Rieckhoff, U. Pieper, D. Stalke, F. T. Edelmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 1079.
- [24] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, Z.-R. Lu, J. D. Smith, *Organometallics* **1996**, 15, 4783.
- [25] F. Weber, H. Sitzmann, M. Schultz, C. D. Sofield, R. A. Andersen, *Organometallics* **2002**, 21, 3139.
- [26] S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2714.
- [27] G. A. Molander, J. A. C. Romero, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2161.
- [28] P.-F. Fu, L. Brard, Y. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7157.
- [29] S. Hong, T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 673.
- [30] M. R. Crimmin, I. J. Casely, M. S. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2042.
- [31] M. R. Crimmin, A. G. M. Barrett, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, P. A. Procopiu, *Organometallics* **2007**, 26, 2953.
- [32] F. Buch, J. Brettar, S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 118, 2807.
- [33] S. Harder, J. Brettar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3474.
- [34] J. Spielmann, S. Harder, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 8928.
- [35] E. Hanecker, H. Nöth, J. Moll, *Z. Naturforsch. B* **1983**, 38, 424.
- [36] D. Männig, H. Nöth, *Dalton Trans.* **1985**, 1689.
- [37] H. Nöth, B. Wackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer-Verlag, Heidelberg, **1978**.
- [38] S. A. Westcott, N. J. Taylor, T. B. Marder, R. T. Baker, N. J. Jones, J. C. Calabrese, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 304.

- [39] R. Goetze, H. Nöth, H. Pommerening, D. Sedlak, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1884.
- [40] A. Arase, Y. Nunokawa, Y. Masuda, M. Hoshi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 205.
- [41] C. Ruspic, S. Nembenna, A. Hofmeister, J. Magull, S. Harder, H. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15000.
- [42] C. Ruspic, S. Harder, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10426.
- [43] V. Montiel-Palma, M. Lumbierres, B. Donnadieu, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5624.
- [44] S. Lachaize, K. Essalah, V. Montiel-Palma, L. Vendier, B. Chaudret, J.-C. Barthelat, S. Sabo-Etienne, *Organometallics* **2005**, *24*, 2935.
- [45] S. Harder, F. Feil, A. Weeber, *Organometallics* **2001**, *20*, 1044.

3 Reduktionen von Ketonen: Stöchiometrische Reaktionen und katalytische Hydrosilylierung

3.1 Einleitung

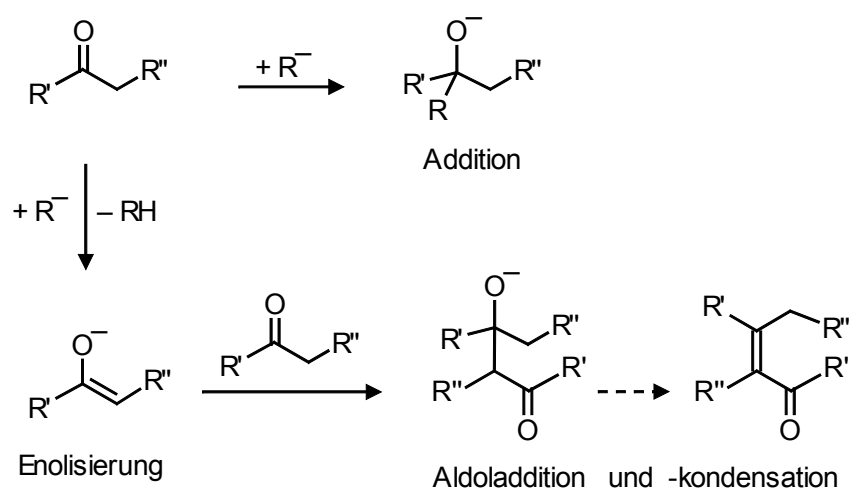


Schema 3-1: Strukturformel und Stabilität von **1**.

Verbindung **1** ist der erste gut definierte, kohlenwasserstofflösliche Calciumhydrid-Komplex (Schema 3-1).^[1] Die sterisch anspruchsvollen β -Diketiminat-Liganden stabilisieren den Komplex und verhindern Ligandenaustauschreaktionen, die zur Bildung und Präzipitation von unlöslichem CaH_2 führen würden. Der Calciumhydrid-Komplex **1** konnte glatt an ungesättigte Substrate wie konjugierte Alkene, Ketone, Imine und (Iso)cyanide addiert werden.^[2, 3] In den meisten Fällen wurden dabei gut definierte Calcium-Komplexe erhalten, die durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten. Da die nukleophile Addition an Ketone eine der vielseitigsten Reaktionen in der organischen Chemie ist,^[4-11] sollte eine detailliertere Studie zur Verwendung des Hydrid-Komplexes **1** als Reduktionsmittel für verschiedene Ketone angefertigt werden. Umsetzungen von Ketonen mit Nukleophilen werden oft durch Nebenreaktionen, wie Enolisierung und Aldolkondensation, gestört (Schema 3-2), weshalb der Fokus besonders auf Folgendes gerichtet werden sollte: a) Die Selektivität der nukleophilen Addition von **1** an verschiedene Ketone und b) die Isolierung von gut

definierten Produkten, um so den Anwendungsbereich von **1** als Reagenz zur Synthese von Calcium-Komplexen zu erweitern.

Da Calciumhydrid-Spezies sehr wahrscheinlich die reaktiven Intermediate in der Calcium-vermittelten Hydrosilylierung von Alkenen sind,^[12] sollte ebenfalls die Verwendung von **1** als Katalysator für die Hydrosilylierung von Ketonen untersucht werden. Dies wäre eine neue Anwendungsmöglichkeit für diese biokompatiblen und kostengünstigen, Calcium-Katalysatoren.



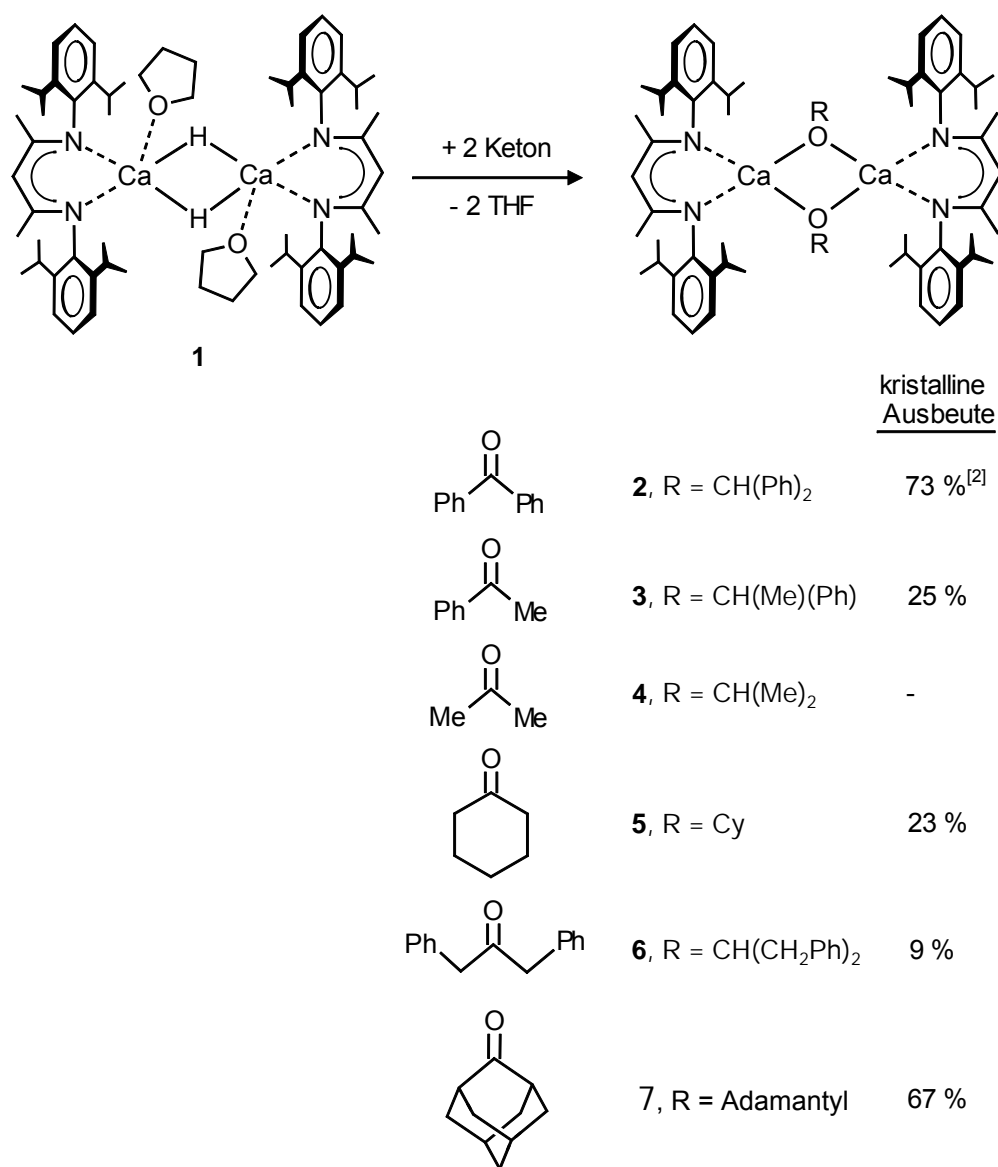
Schema 3-2: Mögliche Reaktionswege bei der Umsetzung von Ketonen mit Nukleophilen.

3.2 Stöchiometrische Reaktionen

Die Reaktion von [(DIPP-nacnac)CaH(THF)]₂ (**1**) und Benzophenon in Benzol verläuft sauber zum erwarteten Additionsprodukt. Dieses konnte in Form des heteroleptischen Calcium-Komplexes **2** (Schema 3-3) in guten Ausbeuten erhalten werden. Da Benzophenon kein α -ständiges Wasserstoffatom besitzt und daher die in Schema 3-2 gezeigten Nebenreaktionen nicht eingehen kann, wurde auch eine Reihe von Ketonen mit α -ständigem Wasserstoffatom eingesetzt.

Die Reaktionen dieser ausgewählten Ketone mit **1** sind im Allgemeinen schnelle Reaktionen mit vollständigem Umsatz des Ketons. Die Analyse der entstandenen Produkte nach dem Quenchen der Reaktionslösungen mit Me₃SiCl zeigt allerdings

große Variationen in der Selektivität an (Tabelle 3-1). Für Acetophenon wurde 85 % Addition und 15 % Enolisierung beobachtet. Die Reaktionen mit Cyclohexanon und dem leicht enolisierbaren 1,3-Diphenylacetone waren noch unselektiver. Für das Substrat Aceton war kein Additionsprodukt, sondern nur Enolisierung und Aldolkondensation sichtbar. 2-Adamantanon besitzt α -ständige Wasserstoffatome, die sich in einer Ebene mit der Ketonfunktionalität befinden und ist dadurch schlechter enolisierbar. Es geht daher in Reaktionen mit **1** nur Addition ein (die Konzentration möglicher Enolisierungsprodukte liegt unterhalb der Nachweisgrenze durch GC-MS).



Schema 3-3: Stöchiometrische Reaktionen von **1** mit Ketonen.

Trotz der Unselektivität in den Reaktionen von **1** mit verschiedenen Ketonen mit α -Wasserstoffatom konnten in den meisten Fällen reine, kristalline Additionsprodukte (**3** und **5-7**, Schema 3-3) erhalten werden. Die Ausbeuten spiegeln dabei grob die Chemoselektivitäten der Reduktionsreaktionen wider. Folglich wird eine gute kristalline Ausbeute für **7** erhalten (das Produkt der Reaktion mit 2-Adamantanon), während **4** über diese Route nicht erzeugt werden konnte.

Tabelle 3-1: Selektivität der Reaktion von **1** in Benzol mit verschiedenen Ketonen^a, nach Aufarbeitung durch Quenchen mit Me₃SiCl.

Keton	Addition (%)	Enolisierung (%)	Aldolkondensation (%)
PhC(O)Ph	100	-	-
PhC(O)Me	85	15	< 1
MeC(O)Me	< 1	76	24
Cyclohexanon	58	35	7
PhCH ₂ C(O)CH ₂ Ph	68	32	< 1
2-Adamantanon	100	< 1	< 1

(a) Eine Lösung von **1** in Benzol wurde mit dem Keton bei 20 °C gerührt (16 Stunden). Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von Me₃SiCl gequencht. Die Produktverteilung wurde durch GC-MS analysiert.

Die kristallinen Produkte **3**, **6** und **7** wurden durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert (Abbildung 3-1). Die Strukturen von **2** und **5** sind schon in früheren Arbeiten beschrieben worden (die Verbindung **5** wurde dort durch Reaktion von **1** mit Cyclohexenoxid erhalten).^[2, 3] In allen Fällen zeigen die Komplexe THF-freie, dimere Strukturen, in denen die β -Diketiminat-Liganden terminal gebunden sind und die Alkoxid-Liganden die verbrückenden Positionen besetzen. Zusätzlich sind alle Strukturen kristallographisch zentrosymmetrisch. Anscheinend ist ihre Zusammensetzung, genauso wie die Nuklearität der Komplexe und ihr genereller Aufbau unabhängig vom Alkoxid-Liganden. Alle Kristallstrukturen weisen überraschend ähnliche Calcium-Ligand-Bindungslängen auf (Tabelle 3-2). Eine Abweichung von der symmetrischen Verbrückung der Alkoxid-Liganden wird nur in **2** gefunden. Sie wird in diesem Fall wahrscheinlich durch intramolekulare Ph...Ca- π -Wechselwirkungen

hervorgerufen.^[2, 3] Die Kristallstruktur von **3** zeigt das zentrosymmetrische (*R,S*)-Diastereomer (Abbildung 3-1). Wie in **2**, wird auch hier die Koordinationssphäre des Calcium-Ions durch Wechselwirkungen mit dem Phenylring des Alkoxid-Liganden abgesättigt. Während dieser Kontakt in **2** als Ph...Ca- π -Wechselwirkung (Ca...C 3.180(2) Å) beschrieben wurde,^[2, 3] deutet die Struktur von **3** eher auf eine agostische Wechselwirkung hin: Der Ca...C37'-Abstand ist zwar kurz (3.191(5) Å), der Ca...H37'-Abstand (2.79 Å) ist jedoch deutlich kürzer. Der stumpfere C37'-H37'...Ca-Winkel von 107° ist ebenfalls eher ein Zeichen für eine agostische Wechselwirkung. Auch der Komplex **6** besitzt Phenylringe, die potentiell eine Ph...Ca- π -Wechselwirkung eingehen könnten. Solche Wechselwirkungen werden hier allerdings nicht beobachtet. In **7** wird durch den sterischen Anspruch des Adamantanolat-Liganden ein leichtes Wegkippen der β -Diketiminat-Liganden ausgelöst, was zu einer asymmetrisch chelatisierenden Koordination des Liganden führt (Tabelle 3-2).

Tabelle 3-2: Vergleich ausgewählter Bindungslängen in den dimeren Calciumalkoxid-Komplexen **2-3** und **5-7** (Å).

Komplex	Ca–O	Ca–N	Ca...Ca'
2 ^[2, 3]	2.261(1)	2.398(1)	3.5910(4)
	2.317(1)	2.405(1)	
3	2.227(1)	2.376(3)	3.488(1)
	2.254(3)	2.363(3)	
5 ^{[2, 3], a}	2.226(2)	2.351(3)	3.4414(9)
	2.226(2)	2.363(3)	
6	2.233(1)	2.371(2)	3.4494(6)
	2.252(1)	2.354(2)	
7	2.247(1)	2.341(1)	3.4412(4)
	2.258(1)	2.447(1)	

(a) Die Kristallstruktur von Komplex **5** besteht aus zwei unabhängigen Dimeren in der asymmetrischen Einheit. Die Werte des nicht fehlgeordneten Moleküls sind hier zusammengefasst.

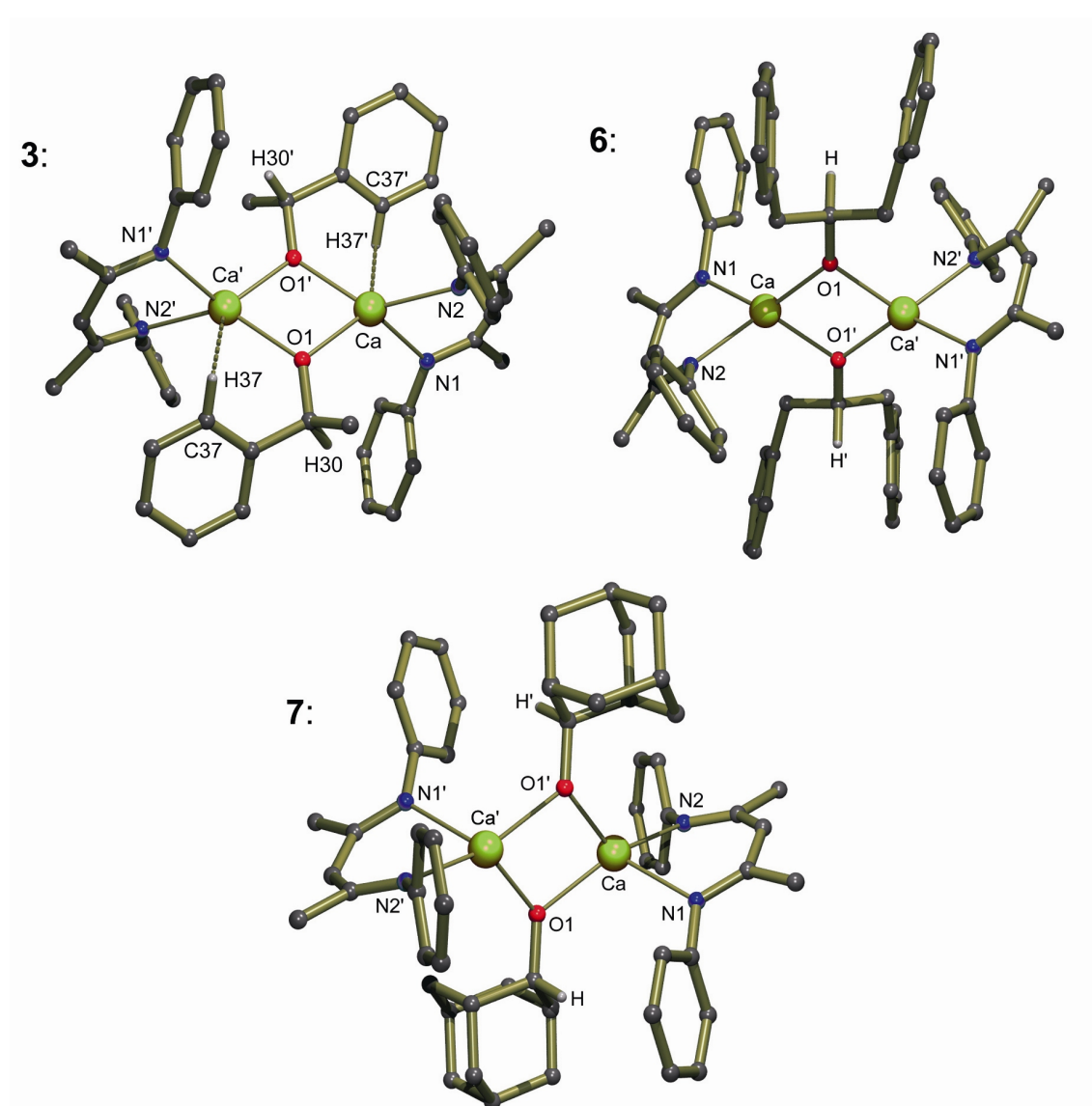


Abbildung 3-1: Kristallstrukturen der dimeren Calciumalkoxid-Komplexe **3**, **6** und **7**. Die *i*-Pr-Substituenten und die Wasserstoffatome, mit Ausnahme des in der Reaktion übertragenen Wasserstoffatoms, werden in allen Fällen zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

3.3 Katalytische Hydrosilylierung von Ketonen

Die katalytische Hydrosilylierung von Ketonen, d. h. die formale Addition des Silans R_3SiH an ein Keton $R'_2C=O$ zur Erzeugung des Silyl ethers $R_3SiOCHR'_2$, ist eine günstige, einstufige Synthese zur Darstellung geschützter Alkohole.^[13-18] Die Katalysatoren für diese Umsetzung basieren normalerweise auf typischen Übergangsmetallen (Ni, Pd, Rh), vor kurzem wurde aber auch über Katalysatoren, basierend auf Sn,^[19] Cu,^[20-22] Zn,^[23, 24] sowie Li und Na^[25] berichtet. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass

auch starke Lewis-Säuren wie $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$ Katalysatoren dieser Reaktion sind.^[26, 27] Da gut definierte Organocalcium-Komplexe effiziente Katalysatoren der Hydrosilylierung von Alkenen sind,^[12] könnte die Hydrosilylierung von Ketonen mit Hilfe des Calciumhydrides **1** eine neue katalytische Anwendung von Calcium-Komplexen sein.

Tabelle 3-3: Produktverteilung bei der katalytischen Hydrosilylierung von Cyclohexanon mit PhSiH_3 in Benzol bei 50 °C (1.25 mol% **1**).

Eintrag	Silane/Keton	PhH_2SiOR (%)	PhHSi(OR)_2 (%)	PhSi(OR)_3 (%)	gesamt Alkoxy/Enoxy
1	2/1	29	69 (95/5) ^a	2 (11/89) ^b	98/2
2	1/1	20	78 (95/5) ^a	2 (11/89) ^b	98/2
3	1/2	0	91 (94/6) ^a	9 (4/96) ^b	96/4
4	1/3	0	89 (91/9) ^a	11 (1/99) ^b	98/2

(a) Zwischen Klammern: Verhältnis $\text{PhHSi(OCy)}_2/\text{PhHSi(OCy)(OC}_6\text{H}_9\text{)}$. (b) Zwischen Klammern: Verhältnis $\text{PhSi(OCy)}_3/\text{PhHSi(OCy)}_2(\text{OC}_6\text{H}_9)$.

Die Hydrosilylierung von Cyclohexanon mit Phenylsilan (Verhältnis 1/1) und einer katalytischen Menge von **1** in Benzol ergab unerwarteterweise PhSiH(OCy)_2 als Hauptprodukt. Untersuchungen der Produktverteilung als Funktion des Silan/Keton-Verhältnisses (Tabelle 3-3) zeigen, dass das Di(alkoxy)silan in allen Fällen das bevorzugte Produkt ist. Sogar bei hohen Silan/Keton-Verhältnissen von 2/1 ist PhSiH(OCy)_2 das Hauptprodukt. Bei niedrigen Silan/Keton-Verhältnissen wurden auch kleine Mengen des Tris(alkoxy)produkts gebildet. Die Hydrosilylierung von Cyclohexanon lieferte hauptsächlich Produkte, die durch Addition des Hydrids an das Keton entstanden sind. Allerdings wurde neben dem Hauptprodukt PhSiH(OCy)_2 auch eine geringe Menge von $\text{PhSiH(OCy)(OC}_6\text{H}_9\text{)}$ in den GC-MS-Spektren beobachtet. $\text{PhSiH(OCy)(OC}_6\text{H}_9\text{)}$ ist ein Produkt, welches formal durch Aufnahme des Cyclohexenolat-Anions $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}^-$ entstanden ist. Ebenfalls können Tris(alkoxy)silane in geringen Mengen detektiert werden. Interessanterweise bestehen diese Tris(alkoxy)silane zum Großteil aus $\text{PhSi(OCy)}_2(\text{OC}_6\text{H}_9)$. Das Alkoxy/Enoxy-Gesamtverhältnis von 98:2 ist jedoch viel höher als das Addition/Eliminierung-Verhältnis in den stöchiometrischen Reaktionen von Cyclohexanon mit **1** (Tabelle 3-1). Die Hydrosilylierung

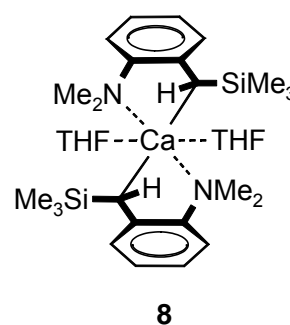
von Cyclohexanon scheint also deutlich selektiver zu sein, als die stöchiometrische Addition des Calciumhydrids **1** an dieses Keton.

Tabelle 3-4: Hydrosilylierung von Ketonen mit PhSiH_3 und den Calcium-Katalysatoren **1** oder **8** (1.25 mol%); Reaktionsbedingungen: Benzol, 50 °C. Die Ergebnisse für Katalysator **8** sind in Klammern [] angegeben.

Eintrag	Keton	Zeit (Stunden)	PhHSi(OR)_2 (%)	gesamt Alkoxy/Enoxy
1	PhC(O)Ph	15 [15]	96 [96]	-
2	PhC(O)Me	34 [38]	95 [95]	100/0 [100/0]
3	Cyclohexanon	3 [3]	91 [96]	96/4 [95/5]
4	$\text{PhCH}_2\text{C(O)CH}_2\text{Ph}^{\text{a}}$	34 [54]	96 [95]	100/0 [100/0]
5	2-Adamanton ^b	0.2 [1.5]	95 [98]	100/0 [100/0]

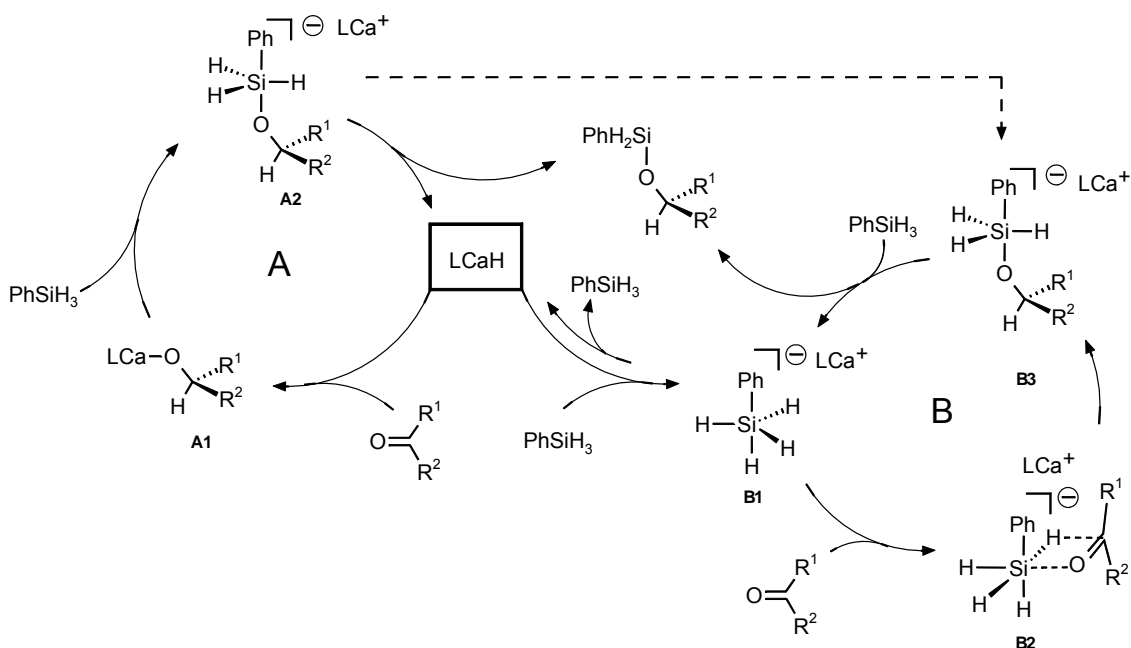
(a) 5 mol % Katalysator eingesetzt. (b) Reaktion bei 20 °C.

Da das Di(alkoxy)silan das Hauptprodukt der Hydrosilylierung ist, wurden die weiteren Hydrosilylierungsexperimente mit einem Silan/Keton-Verhältnis von 1/2 durchgeführt. Die Ergebnisse der Experimente mit unterschiedlichen Ketonen sind in Tabelle 3-4 zusammengefasst. In allen Fällen wurde das Di(alkoxy)produkt PhSiH(OR)_2 in über 90 % Ausbeute gebildet. Zusätzlich wurde auch der gut definierte Calcium-Komplex **8** als Katalysator getestet (Schema 3-4). Mit diesem Katalysator wurden vergleichbare Ergebnisse wie mit **1** erzielt. Während für Cyclohexanon auch kleine Mengen an Produkten erhalten wurden, die durch ein Enolat-Intermediat entstanden sind, ergab die Hydrosilylierung der anderen eingesetzten Ketone ausschließlich Produkte mit Alkoxy-Substituenten. Diese Beobachtungen deuten auf einen möglichen Mechanismus dieser katalytischen Reaktion hin.



Schema 3-4: Strukturformel von **8**.

3.4 Mechanismus der Hydrosilylierung von Ketonen

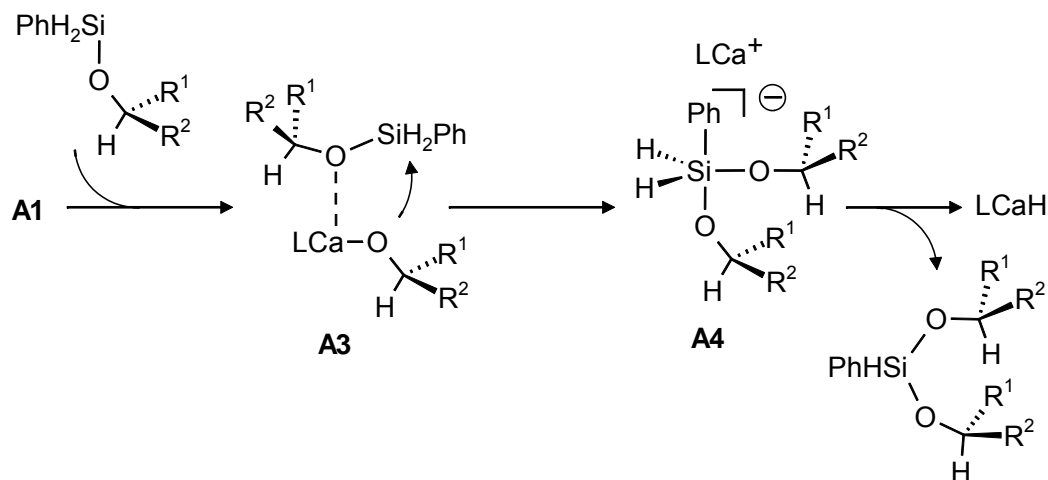


Schema 3-5: Mögliche Mechanismen der Hydrosilylierung von Ketonen mit Calcium-Komplexen.

Der Mechanismus könnte, wie bei den meisten Katalysatoren der Hydrosilylierung,^[13-24] über einen Zyklus verlaufen, in dem eine Hydrid-Spezies der eigentliche Katalysator ist (Schema 3-5, Zyklus A). Der erste Schritt in diesem Mechanismus ist die Addition der Calciumhydrid-Spezies an das Keton. Diese Additionsreaktion ist irreversibel und resultiert in der Bildung des Calciumalkoxid-Komplexes **A1**. Die Reversibilität dieser Reaktion wurde durch Addition von Benzophenon zu einer Lösung von **7** in deuterierten Benzol getestet. Sogar unter Rückfluss-Bedingungen konnten dabei keine Anzeichen für die Bildung von **2** beobachtet werden.

Die Addition des Alkoxid-Komplexes **A1** an PhSiH_3 führt zum hypervalenten Intermediat **A2**. Dieses eliminiert dann das Mono(alkoxy)silan PhH_2SiOR als Hydrosilylierungsprodukt und regeneriert dadurch den Katalysator (LCaH). Die beobachtete bevorzugte Bildung des Di(alkoxy)silans kann durch eine Vorkoordination des Produktes PhH_2SiOR an das Intermediat **A1** erklärt werden. Dadurch kann leicht ein intramolekularer Alkoxid/Hydrid-Austausch stattfinden (Schema 3-6). Das heißt **A1** reagiert schneller mit PhH_2SiOR als mit PhSiH_3 auf Grund eines Complex-Induced-

Proximity-Effects (CIPE).^[28] Eine weitere Umsetzung von PhHSi(OR)_2 zu PhSi(OR)_3 ist wahrscheinlich aus sterischen Gründen ungünstig.



Schema 3-6: Mögliche Bildung von PhHSi(OR)_2 auf Grund von Vorkoordination.

Obwohl ein ähnlicher Mechanismus für die Hydrosilylierung von Alkenen vorgeschlagen wurde, gibt es mehrere Gründe die dafür sprechen, dass die Calcium-vermittelte Hydrosilylierung von Ketonen nicht über den in Schema 3-5 gezeigten Zyklus A verläuft:

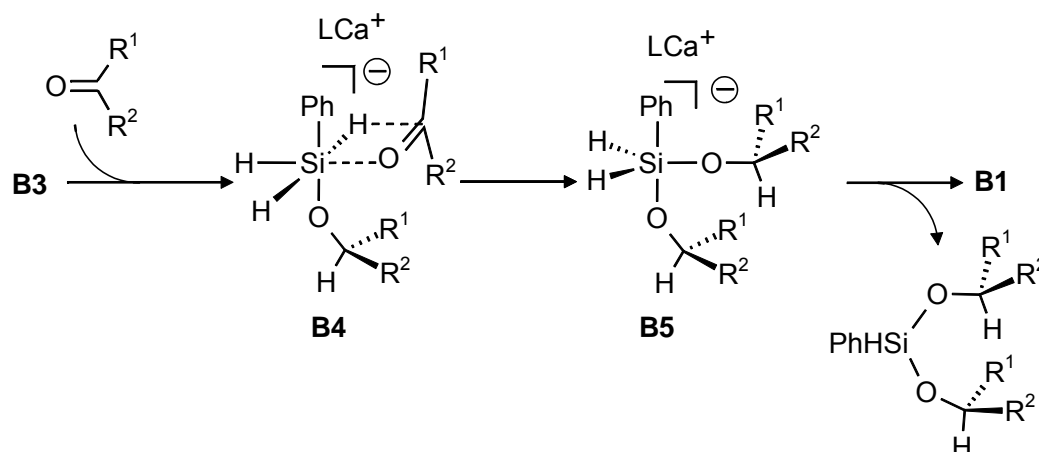
- i) Die stöchiometrische Addition von **1** an verschiedene Ketone führte in den meisten Fällen in beträchtlichem Ausmaß zur Bildung eines Enolat-Produktes (Tabelle 3-1). Im Gegensatz dazu ist der Gesamt-Enoxy-Anteil in den Produkten der Hydrosilylierung niedrig.
- ii) Unter stöchiometrischen Bedingungen konnte der Calciumhydrid-Komplex (LCaH) nicht durch Reaktion von PhSiH_3 mit einer definierten Calciumalkoxid-Verbindung (**A1**) dargestellt werden. Das bedeutet, dass die Route **A1**→**A2**→ LCaH experimentell nicht verifiziert werden konnte. Das ^1H NMR-Spektrum einer Lösung von **7** und PhSiH_3 in deuteriertem Benzol zeigte nur Signale dieser beiden Verbindungen. Signale des Calciumhydrids **1** konnten nicht beobachtet werden. Die Zugabe von kleinen Mengen von Cyclohexanon zu dieser Lösung resultierte jedoch in einer sofortigen Reaktion. In der Lösung konnten die Produkte $\text{PhHSi(O-2-Adamantyl)(OCy)}$ und PhHSi(OCy)_2 nachgewiesen werden.

Diese Beobachtungen legen nahe, dass Calciumhydrid-Spezies keine Intermediate sind, sondern dass das hydridische Wasserstoffatom stattdessen direkt vom Silan auf das Keton übertragen wird. Sie zeigen außerdem, dass heteroleptische Calciumalkoxid-Spezies katalytisch aktiv sind. Diese katalytische Aktivität konnte auch experimentell nachgewiesen werden (siehe Kapitel 1.6 Experimenteller Teil).

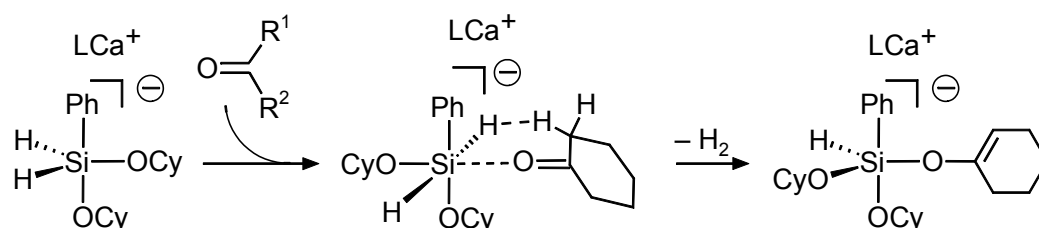
Daher wird Zyklus B vorgeschlagen, der besser mit den Beobachtungen übereinstimmt (Schema 3-5). Im ersten Schritt reagiert der Katalysator (LCaH) nicht mit dem Keton, sondern mit PhSiH_3 und erzeugt eine hypervalente Spezies (**B1**). ^1H NMR-Untersuchungen einer stöchiometrischen Reaktion von **1** und PhSiH_3 in deuteriertem THF zeigen, dass zwischen dem Hydrid- und den Si-H-Protonen ein Gleichgewicht vorliegt, das bei Raumtemperatur auf der NMR-Zeitskala schnell ist. Für die Signale wird Koaleszenz beobachtet. Beim Abkühlen der Lösung tritt Dekoaleszenz in die Signale von **1** und PhSiH_3 auf. Dieses Gleichgewicht wird auch durch den schnellen H/D-Austausch zwischen **1** und PhSiD_3 in deuteriertem Benzol deutlich. In einem zweiten Schritt bildet die hypervalente Spezies **B1** einen Koordinationskomplex mit einem Keton aus (**B2**), der nach einer konzertierten Insertion die neue hypervalente Spezies **B3** erzeugt. Ein Hydridtransfer von **B3** zu PhSiH_3 erzeugt dann das Produkt und stellt das hypervalente Intermediat **B1** wieder her.

Zyklus B ist dem vorgeschlagenen Mechanismus der Natriumalkoxid-katalysierten Hydrosilylierung von Ketonen mit Ph_2SiH_2 sehr ähnlich.^[25] Auch in dieser Reaktion wird ein hoher Anteil des Di(alkoxy)silans $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OR})_2$ als Produkt gebildet. Die beobachtete Präferenz für die Bildung eines Di(alkoxy)silans kann durch die Koordination eines Ketons an **B3** erklärt werden, an die sich die Insertion in die Si-H-Bindung und die Eliminierung des Produktes anschließt (Schema 3-7). Da das Siliziumzentrum in **B3** Lewis-acider als in **B1** ist, sollte die Vorkoordination des Ketons an **B3** gegenüber der Koordination an **B1** bevorzugt sein. Dies erklärt die überwiegende Bildung des Di(alkoxy)silans. Eine weitere Umsetzung von **B5** zum Tri(alkyl)silan wird wahrscheinlich auch hier aus sterischen Gründen verhindert.

Es sollte bemerkt werden, dass das Intermediat **A2** in Zyklus A und **B3** in Zyklus B dieselben Verbindungen sind. Dies erklärt, warum heteroleptische Calciumalkoxid-Komplexe (**A1**) die Hydrosilylierung von Ketonen katalysieren ($\text{A1} \rightarrow \text{A2} = \text{B3} \rightarrow \text{B1}$).

Schema 3-7: Mögliche Bildung von PhHSi(OR)_2 über hypervalente Spezies.

Hypervalente Anionen sind die Schlüsselintermediate in Zyklus B. Die LCa^+ Spezies, welche wahrscheinlich durch Ketone oder Silyletherprodukte solvatisiert wird, kann die katalytische Reaktion nur schwer beeinflussen. Dies stimmt mit der Beobachtung überein, dass die Katalysatoren **1** und **8** sehr ähnliche Ergebnisse liefern (Tabelle 3-4).

Schema 3-8: Mögliche Bildung von $\text{PhSi(OCy)}_2(\text{OC}_6\text{H}_9)$ über einen konzertierten Mechanismus.

Es ist bemerkenswert, dass die kleine Menge des, während der Hydrosilylierung von Cyclohexanon gebildeten, trisubstituierten Phenylsilans zum Großteil aus $\text{PhSi(OCy)}_2(\text{OC}_6\text{H}_9)$ besteht. Da das disubstituierte Phenylsilan hauptsächlich aus PhHSi(OCy)_2 besteht (Tabelle 3-3), muss der letzte Schritt fast ausschließlich die Einschlebung des Enoxy-Substituenten sein. Im Prinzip könnten zwei Routen die formale Einschlebung des Cyclohexenolat-Anions erklären. Das Enolat-Anion könnte durch Reaktion von Cyclohexanon mit dem Calciumhydrid (LCaH) entstanden sein. Da dadurch aber auch beträchtliche Mengen an Addition und damit die Bildung von OCy^- stattfinden würden (Tabelle 3-1), scheint dies wenig wahrscheinlich zu sein. Alternativ

könnte $\text{PhSi}(\text{OCy})_2(\text{OC}_6\text{H}_9)$ in einer konzertierten Deprotonierungsreaktion entstanden sein, die einen sechsgliedrigen Ring im Übergangszustand besitzt (Schema 3-8). Auf Grund der sterischen Überfrachtung ist der sechsgliedrige Ring im Übergangszustand der α -Deprotonierung, gegenüber dem viergliedrigen Ring im Übergangszustand der Addition (dies entspricht **B2** in Schema 3-5), bevorzugt.

3.5 Zusammenfassung

Die stöchiometrischen Reaktionen des löslichen, heteroleptischen Calciumhydrid-Komplexes **1** mit Ketonen verlaufen generell schnell und vollständig. Neben der Addition des Hydrides an das Keton, zeigen Ketone mit α -ständigen Wasserstoffatom jedoch in deutlichem Ausmaß eine Deprotonierung der Enolform als Nebenreaktion. Trotz dieser Unselektivität konnten in den meisten Fällen reine, kristalline Additionsprodukte isoliert werden. Die eher niedrigen Ausbeuten sind teilweise auf die geringe Chemoselektivität zurückzuführen. Der Calciumhydrid-Komplex **1** ist außerdem ein Katalysator für die Hydrosilylierung von Ketonen. Unabhängig vom Silan/Keton-Verhältnis ist ein Di(alkyl)silan $[\text{PhHSi}(\text{OR})_2]$ das Hauptprodukt dieser Reaktion. Da das Gesamt-Alkoxy/Enoxy-Verhältnis in den Produkten der Hydrosilylierung sehr hoch ist (in den meisten Fällen konnten keine Enoxy-Substituenten im hydrosilylierten Produkt nachgewiesen werden) ist es wahrscheinlich, dass der Mechanismus der Calcium-vermittelten Hydrosilylierung keine Addition der Calciumhydrid-Spezies an das Keton beinhaltet. Daher wurde ein Mechanismus mit einem hypervalenten, sechsfach koordinierten Siliziumatom vorgeschlagen. In diesem katalytischen Zyklus wird die Hydrid-Funktionalität von Siliziumatom zum Keton in einem konzertierten Schritt transferiert.

3.6 Experimenteller Teil

Die folgenden Ausgangsmaterialien wurden durch die Synthese gemäß entsprechenden Literaturvorschriften erhalten: **1**,^[1] **8**.^[29]

Synthese von 3: Verbindung **1** (250 mg; 0.24 mmol) und Acetophenon (57 mg, 0.47 mmol) wurden in 1.8 mL Benzol gelöst und die Lösung bei Raumtemperatur für zehn Minuten gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung über Nacht stehen gelassen, wobei **3** in niedriger Ausbeute, in Form von farblosen, oktaedrischen Kristallen, aus der Lösung ausfiel: 68 mg, 0.06 mmol, 25 %. Diese stark feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle waren für die Röntgenstrukturanalyse geeignet, bestanden aber aus beiden möglichen Diastereomeren in einem Verhältnis von etwa 2:1. Durch mehrfache Umkristallisation in Benzol, konnte eines der Diastereomere in ausreichender Reinheit für die Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie erhalten werden. Elementaranalyse berechnet (%) für: $C_{74}H_{100}Ca_2N_2O_2$, ($M = 1157.80$): C 76.77, H 8.71; gefunden: C, 76.32; H, 8.92. 1H NMR (300 MHz, [Benzol- d_6], 25 °C): $\delta = 0.91$ -1.21 (br, 24H, *i*-Pr), 1.21 (d, $^3J(H,H) = 6.8$ Hz, 3H, OCHCH₃Ph), 1.48 (s, 3H, Me), 1.70 (s, 3H, Me Rückgrat), 2.61 (br, 2H, *i*-Pr), 3.37 (sept, $^3J(H,H) = 6.8$ Hz, 2H, *i*-Pr), 4.75 (q, $^3J(H,H) = 6.8$ Hz, 1H, OCHCH₃Ph), 4.77 (s, 1H, Rückgrat), 7.35-6.98 (m, 11H, Aryl). ^{13}C NMR (500 MHz, [Benzol- d_6], 60 °C): $\delta = 24.8$ (*i*-Pr), 24.8 (*i*-Pr), 25.2 (*i*-Pr), 25.3 (*i*-Pr), 25.6 (Me Rückgrat), 28.3 (*i*-Pr), 28.8 (*i*-Pr), 31.3 (OCHCH₃Ph), 72.5 (OCHCH₃Ph), 94.6 (Rückgrat), 124.1 (Aryl), 124.7 (Aryl), 125.1 (Aryl), 126.6 (Aryl), 128.5 (Aryl), 130.1 (Aryl), 142.1 (Aryl), 147.7 (Aryl), 151.8 (Aryl), 167.0 (Rückgrat).

Synthese von 5: Eine Lösung von **1** (170 mg; 0.160 mmol) und Cyclohexanon (37 mg; 0.370 mmol) in 3 mL Benzol wurde für drei Stunden bei 60 °C gerührt, anschließend auf ein Drittel des Volumens eingeeengt und langsam auf 8 °C abgekühlt. Nachdem die Lösung über Nacht stehen gelassen wurde, konnten farblose Kristalle von **5** isoliert werden: 40 mg, 0.036 mmol, 23 %. Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{70}H_{104}Ca_2N_4O_2$ ($M = 1113.80.90$): C, 75.49; H, 9.41; gefunden C, 74.98; H, 9.23. 1H NMR (300 MHz, [Benzol- d_6], 25 °C): $\delta = 0.87$ -1.01 (m, 3H, Cy), 1.07 (d, $^3J(H,H) = 6.9$ Hz, 12H, *i*-Pr), 1.18 (d, $^3J(H,H) = 6.8$ Hz, 12H, *i*-Pr), 1.52-1.38 (m, 2H, Cy), 1.61 (s, 6H, Me Rückgrat), 1.67-1.58 (m (br), 5H, Cy), 3.22 (sept, $^3J(H,H) = 6.8$ Hz, 4H, *i*-Pr), 3.30 (m, 1H, α -H Cy), 4.70 (s, 1H, Rückgrat), 7.09-7.15 (m, 6H, Aryl). ^{13}C NMR

(300 MHz, [Benzol- d_6], 25 °C): δ = 25.2 (*i*-Pr), 25.3 (*i*-Pr), 25.5 (Me Rückgrat), 26.4 (Cy), 26.6 (Cy), 29.2 (*i*-Pr), 40.1 (Cy), 72.5 (α -C Cy), 93.9 (Rückgrat), 124.5 (Aryl), 124.9 (Aryl), 142.2 (Aryl), 147.7 (Aryl), 166.7 (Rückgrat).

Synthese von 6: Verbindung **1** (310 mg; 0.29 mmol) und 1,3-Diphenylacetone (130 mg; 0.62 mmol) wurden in 3.5 mL Toluol gelöst und bei Raumtemperatur über Nacht stehen gelassen. Der Calciumalkoxid-Komplex **6** fiel dabei in geringen Ausbeuten aus der Mutterlauge aus: 35 mg, 0.05 mmol, 9 %. Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{88}H_{112}Ca_2N_4O_2$ (M = 1338.06): C 78.99, H 8.44; gefunden: C 79.23, H 8.21. 1H NMR (300 MHz, [Benzol- d_6], 25 °C): δ = 1.15 (d, $^3J(H,H)$ = 6.1 Hz, 12H, *i*-Pr), 1.18 (d, $^3J(H,H)$ = 7.1 Hz, 12H, *i*-Pr), 1.67 (s, 6H, Me Rückgrat), 2.52 (d, $^3J(H,H)$ = 9.4 Hz, 1H, OCH(CH_2Ph)₂), 2.56 (d, $^3J(H,H)$ = 9.4 Hz, 1H, OCH(CH_2Ph)₂), 2.94 (d, $^3J(H,H)$ = 13.5 Hz, 1H, OCH(CH_2Ph)₂), 2.96 (d, $^3J(H,H)$ = 12.6 Hz, 1H, OCH(CH_2Ph)₂), 3.24 (sept, $^3J(H,H)$ = 6.8 Hz, 4H, *i*-Pr), 4.56 (m, 1H, OCH(CH_2Ph)₂), 4.60 (s, 1H, Rückgrat), 6.96-6.80 (m, 10H, Aryl OCH(CH_2Ph)₂), 7.08-7.26 (m, 6H, Aryl). ^{13}C NMR (300 MHz, [Benzol- d_6], 25 °C): δ = 166.6 (Rückgrat), 147.6 (Aryl), 141.8 (Aryl), 139.2 (Aryl), 129.6 (Aryl), 128.0 (Aryl), 125.7 (Aryl), 124.5 (Aryl), 124.3 (Aryl), 93.8 (Rückgrat), 75.4 (OCH(CH_2Ph)₂), 49.6 (OCH(CH_2Ph)₂), 28.5 (*i*-Pr), 25.3 (Me Rückgrat), 25.0 (*i*-Pr), 24.8 (*i*-Pr).

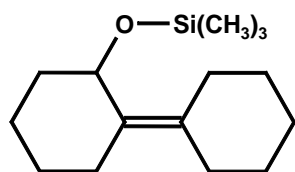
Synthese von 7: Verbindung **1** (150 mg; 0.141 mmol) wurde in 2.5 mL Benzol gelöst und mit 2-Adamantanon (42 mg; 0.280 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für zehn Minuten gerührt und anschließend auf 8 °C gekühlt. Nach 18 Stunden konnten farblose Blöcke von **7** isoliert werden: 114 mg, 0.094 mmol 66 %. Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{78}H_{112}Ca_2N_4O_2$ (M = 1217.94): C 76.92, H 9.27; gefunden: C. 76.43, H 9.16. 1H NMR (300 MHz, [Benzol- d_6], 25 °C): δ = 1.17 (d, $^3J(H,H)$ = 6.8 Hz, 12H, *i*-Pr), 1.18 (d, $^3J(H,H)$ = 6.8 Hz, 12H, *i*-Pr), 1.14-1.28 (m, 6H, H Adamantyl), 1.61 (s, 6H, Me Rückgrat), 1.72-1.54 (m, 6H, H Adamantyl), 1.82-1.87 (m, 2H, H Adamantyl), 3.24 (sept, $^3J(H,H)$ = 6.8 Hz, 4H, *i*-Pr), 3.81 (m, 1H, α -H Adamantyl), 4.64 (s, 1H, Rückgrat), 7.10-7.21 (m, 6H, Aryl). ^{13}C NMR (300 MHz, [Benzol- d_6], 25 °C): δ = 24.8 (*i*-Pr), 25.4 (*i*-Pr), 25.7 (DIPP-nacnac Me), 27.7 (CH_2 , Adamantyl), 28.3 (*i*-Pr), 28.5 (CH_2 , Adamantyl), 32.0 (CH_2 , Adamantyl), 37.5 (Brücken-C, Adamantyl), 37.9 (Brücken-C, Adamantyl), 38.3 (Brücken-C, Adamantyl), 76.0 (α -C Adamantyl), 91.7 (Rückgrat), 124.0 (Aryl), 124.4 (Aryl), 141.8 (Aryl), 148.0 (Aryl), 166.7 (Rückgrat).

Reaktion von 1 mit Ketonen und Aufarbeitung mit Me_3SiCl : Eine Lösung von **1** (30 mg, 0.057 mmol) in 0.45 mL Benzol wurde im NMR-Röhrchen mit einem Äquivalent (0.057 mmol) des entsprechenden Ketons versetzt. Diese Mischung wurde dann bei Raumtemperatur über Nacht stehen gelassen (Proben mit Cyclohexanon wurden für drei Stunden auf 60 °C erhitzt). Zur Darstellung der Quench-Lösung wurde eine Me_3SiCl -Lösung in THF durch Zugabe einer äquimolaren Menge von trockenem Triethylamin von HCl-Verunreinigungen befreit. Dabei eventuell gebildetes Ammoniumchlorid wurde durch Zentrifugation abgetrennt. Von der Quench-Lösung (10 % Me_3SiCl in THF) wurden dann 0.30 mL (0.20 mmol Me_3SiCl) zur Reaktionslösung aus **1** und dem Keton gegeben und die Lösung erneut über Nacht stehen gelassen. Anschließend wurden 0.3 mL Wasser zugegeben, die organische Phase abgetrennt und mittels GC-MS untersucht.

Silylether-Produkte der Quench-Reaktion mit Me_3SiCl , nachgewiesen durch GC-MS (70 eV):

$(\text{CH}_3)_3\text{SiOCy}$: m/z (%): 172 (20), 157 (90), 129 (80), 75 (100).

$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_9)$: m/z (%): 170 (78), 155 (84), 127 (68), 75 (100).



: m/z (%): 252 (10), 209 (25), 162 (100).

$(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}(\text{Me})\text{Ph}$: m/z (%): 194 (5), 179 (100), 105 (10), 75 (70), 73 (38).

$(\text{CH}_3)_3\text{SiC}(\text{Ph})=\text{CH}_2$: m/z (%): 192 (52), 191 (100), 177 (74), 135 (30), 75 (74), 73 (10).

$(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$: m/z (%): 284 (<1), 269 (2), 193 (100), 91 (15), 75 (10), 73 (46).

$(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}(\text{CH}_2\text{Ph})=\text{CHPh}$: (*cis/trans*) m/z (%): 282 (100), 267(10), 192 (35), 135 (18), 91 (39), 75 (13), 73 (65). m/z (%): 282 (100), 267(10), 192 (33), 135 (15), 91 (30), 75 (10), 73 (50).

$(\text{CH}_3)_3\text{SiO-2-Adamantyl}$: m/z (%): 224 (4), 209(100), 134 (16), 91 (8), 75 (64), 73 (12).

$(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ m/z (%): 130 (31), 115 (100), 75 (80), 73 (23).

$(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ m/z (%): 172 (5), 157 (100), 75 (57), 73 (22).

Allgemeine Vorschrift zu katalytischen Hydrosilylierung von Ketonen: Die Katalysatoren **1** und **8** wurden in kristalliner Reinheit eingesetzt. In einem typischen Experiment wurde ein trockenes NMR-Röhrchen mit 0.30 mmol Silan und 0.60 mmol Keton, sowie 0.45 mL Benzol- d_6 befüllt. Zu dieser Lösung wurden 1.25 mol% **1** (bezogen auf das Dimer) bzw. **8** gegeben. Die Reaktionslösung wurde dann auf 50 °C erwärmt (in manchen Fällen auch nur bei Raumtemperatur stehen gelassen) und der Verlauf der Katalyse mit Hilfe von NMR-Spektroskopie verfolgt. Wenn die Reaktion zu mindestens 95 % vollständig war, wurden zur Abtrennung der Calciumsalze kleine Mengen Wasser zugegeben. Die organische Phase wurde anschließend separiert und per GC-MS analysiert.

Einer der Ansätze zur Hydrosilylierung von Cyclohexanon wurde wie oben beschrieben mit 1.25 mol% des Calciumalkoxid-Komplexes **7** als Katalysator durchgeführt. Dies führte zu vergleichbaren Ergebnissen wie Ansätze mit den Katalysatoren **1** und **8**.

GC-MS- und NMR-Daten der Hydrosilylierungsprodukte:

$\text{PhHSi}(\text{OCHPh}_2)_2$: GC-MS (70 eV) m/z (%): 472 (<1), 394 (4), 305 (40), 227 (10), 167 (100), 152 (13). ^1H NMR (300 MHz, [Benzol- d_6], 25 °C): δ = 5.36 (s, 1H, SiH), 5.94 (s, 2H, CH), 6.96-7.13 (m, 15H, Aryl), 7.26-7.32 (m, 8H, Aryl), 7.66-7.70 (m, 2H, Aryl). ^{13}C NMR (300 MHz, [Benzol- d_6], 25 °C): δ = 78.1 (α -C), 126.9 (Aryl), 127.1 (Aryl), 127.5 (Aryl), 127.7 (Aryl), 128.3 (Aryl), 128.6 (Aryl), 128.6 (Aryl), 131.0 (Aryl), 133.1 (Aryl), 134.7 (Aryl), 144.3 (Aryl).

PhH_2SiOCy : GC-MS (70 eV) m/z (%): 206 (7), 163 (71), 128 (100), 123 (57), 117 (36), 107 (46), 85 (21).

$\text{PhHSi}(\text{OCy})_2$: GC-MS (70 eV) m/z (%): 304 (9), 303 (12), 261 (13), 226 (100), 179 (13), 139 (38), 123 (66). ^1H NMR (300 MHz, [Benzol- d_6], 25 °C): δ = 1.06-1.18 (m, 6H, CH_2 Cy), 1.28-1.37 (m, 2H, CH_2 Cy), 1.45-1.69 (m, 8H, CH_2 Cy), 1.86-1.90 (m, 4H, CH_2 Cy), 3.92-4.00 (m, 2H, α -CH Cy), 5.34 (s, 1H, SiH), 7.20-7.26 (m, 3H, Aryl), 7.81-7.86 (m, 2H, Aryl). ^{13}C NMR (300 MHz, [Benzol- d_6], 25 °C): δ = 24.2 (CH_2 Cy),

25.9 (CH₂, Cy), 35.9 (CH₂, Cy), 72.1 (α -C Cy), 128.3 (Aryl), 131.0 (Aryl), 134.7 (Aryl), 135.1 (Aryl).

PhHSi(OCy)(OC₆H₉): GC-MS (70 eV) m/z (%): 302 (100), 259 (69), 231 (42), 220 (26), 158 (23), 139 (79), 123 (57).

PhSi(OCy)₃: GC/MS (70 eV) m/z (%): 402 (8), 324 (52), 237 (13), 139 (100).

PhSi(OCy)₂(C₆H₉): Zwei Isomere konnten detektiert werden. GC/MS (70 eV) m/z (%): a) 400 (84), 357 (48), 329 (50), 236 (30), 139 (100); b) 400 (84), 357 (34), 329 (48), 236 (34), 139 (100).

PhHSi(OCy)(O-2-Adamantyl): GC-MS (70 eV) m/z (%): 356 (3), 355 (6), 278 (100), 235 (13), 221 (12), 197 (12), 139 (45), 137(24), 123 (47).

PhH₂SiOC(CH₂Ph)₂: GC-MS (70 eV) m/z (%): 318 (3), 227 (100), 209 (11), 181 (5), 149 (17), 123 (21), 105 (26), 91 (23).

PhHSi(OC(CH₂Ph)₂)₂: GC-MS (70 eV) m/z (%): 528 (<1), 437 (38), 317 (100), 123 (46), 91 (42). ¹H NMR (300 MHz, [Benzol-*d*₆], 25 °C): δ = 2.69 (d, ³J(H,H) = 6.1 Hz, 4H, CH₂), 2.72 (d, ³J(H,H) = 6.1 Hz, 4H, CH₂), 4.23 (quint., ³J(H,H) = 6.1 Hz, 2H, CH), 4.62 (s, 1H, SiH), 7.00-7.24 (m, 25H, Aryl). ¹³C NMR (300 MHz, [Benzol-*d*₆], 25 °C): 43.7 (CH₂), 76.5 (α -C OC(CH₂Ph)₂), 126.5 (Aryl), 126.5 (Aryl), 128.0 (Aryl), 128.5 (Aryl), 128.5 (Aryl), 130.1 (Aryl), 130.2 (Aryl), 130.5 (Aryl), 134.0 (Aryl), 134.4 (Aryl), 139.0 (Aryl), 139.9 (Aryl).

PhHSi(O-2-Adamantyl)₂: GC-MS (70 eV) m/z (%): 408 (3), 407 (8), 330 (100), 273 (45), 139 (53), 123 (27), 91 (16), 79 (16). ¹H NMR (300 MHz, [Benzol-*d*₆], 25 °C): δ = 1.47-1.80 (m, 20H, CH₂/CH Adamantyl), 2.03 (m, 4H, CH₂ Adamantyl), 2.43 (m, 4H, CH₂ Adamantyl), 4.23 (m, 2H, α -CH Adamantyl), 5.39 (s, 1H, SiH), 7.22-7.27 (m, 3H, Aryl), 7.84-7.88 (m, 2H, Aryl); ¹³C NMR (300 MHz, [Benzol-*d*₆], 25 °C): δ = 27.5 (CH Adamantyl), 28.1 (CH Adamantyl), 31.6 (CH₂ Adamantyl), 35.5 (CH Adamantyl), 35.5 (CH Adamantyl), 36.7 (CH₂ Adamantyl), 36.7 (CH₂ Adamantyl), 37.9 (CH₂ Adamantyl), 76.7 (α -C Adamantyl), 128.3 (Aryl), 130.7 (Aryl), 134.5 (Aryl), 135.0 (Aryl).

PhH₂Si(OCH(Me)Ph): GC-MS (70 eV) m/z (%): 228 (2), 213 (15), 183 (24), 167 (11), 150 (11), 123 (100), 105 (34), 91 (34), 77 (15).

PhHSi(OCH(Me)Ph)₂: Alle drei möglichen Diastereomere wurden im statistischen Verhältnis von 1/2/1 gefunden. Das Verhältnis der Diastereomere wurde aus den Integralen der SiH-Protonen in den ¹H NMR-Spektren ermittelt. Die Diastereomere konnten durch GC/MS nicht getrennt werden. GC-MS (70 eV) m/z (%): 348 (< 1), 333 (11), 255 (17), 243 (45), 139 (100), 123 (50), 105 (33) 91 (10), 77 (12). ¹H NMR (300 Hz, C₆D₆, 25 °C) Gemisch der drei Diastereomere: δ = 1.36 (d, ³J(H,H) = 6.4 Hz, 3H, OCH(Me)Ph), 1.37 (d, ³J(H,H) = 6.4 Hz, 3H, OCH(Me)Ph), 1.43 (d, ³J(H,H) = 6.4 Hz, 3H, OCH(Me)Ph), 5.05-4.95 (m, 3H, OCH(Me)Ph), 5.24 (s, 1H, SiH Diastereomer 3), 5.30 (s, 1H, SiH Diastereomer 2), 5.37 (s, 1H, SiH Diastereomer 1), 7.00-7.18 (m, 10H, Aryl), 7.21-7.31 (m, 2H, Aryl), 7.70-7.76 (m, 2H, Aryl).

Katalytische Hydrosilylierung von 2-Adamanton im präparativen Maßstab:

1.000 g 2-Adamantanon (6.66 mmol) und 360 mg Phenylsilan (3.33 mmol) wurden in 5.5 mL Benzol gelöst. Zu dieser Lösung wurden 44 mg (0.04 mmol) **1** gegeben und die Lösung eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand in 15 mL Pentan aufgenommen. Durch Zentrifugation wurden kleine Mengen von unlöslichem Calciumhydrid abgetrennt. Das, nach Entfernen des Lösemittels, erhaltene Rohprodukt (1.303 g; Ausbeute 95 %) wurde aus konzentrierter Hexanlösung umkristallisiert. So konnten 1.196 g (88 %) PhHSi(O-2-Adamantyl)₂ erhalten werden.

Kristallstrukturanalyse von 3: Alle H-Atome wurden auf berechnete, ideale Positionen gesetzt.

Kristallstrukturanalyse von 6: Alle H-Atome, mit Ausnahme des H-Atoms, welches durch die Reduktionsreaktion (C_α) übertragen wurde, wurden auf berechnete, ideale Positionen gesetzt. Das durch die Reduktionsreaktion übertragene H-Atom konnte in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und isotrop verfeinert werden.

Kristallstrukturanalyse von 7: Die meisten H-Atome konnten in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und isotrop verfeinert werden. Alle anderen wurden auf berechnete, ideale Positionen gesetzt.

Die Kristallstrukturdaten sind in Tabelle 3-5 angegeben.

Tabelle 3-5: Kristallstrukturdaten der Verbindungen.

Verbindung	3	6	7
Formel	C ₃₇ H ₅₀ CaN ₂ O, 0.5(C ₆ H ₆)	C ₄₄ H ₅₆ CaN ₂ O, 2.5(C ₆ H ₆)	C ₇₈ H ₁₁₂ Ca ₂ N ₄ O ₂ , 2(C ₆ H ₆)
<i>M</i>	617.92	864.26	1374.09
Größe (mm ³)	0.2 x 0.3 x 0.5	0.2 x 0.2 x 0.4	0.3 x 0.3 x 0.4
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> –1	<i>P</i> –1
<i>a</i> (Å)	12.1570(6)	13.51.35(6)	12.6423(6)
<i>b</i> (Å)	12.8541(6)	13.6938(6)	13.2216(6)
<i>c</i> (Å)	23.3203(13)	15.5605(8)	13.9195(6)
α	90	82.900(3)	112.101(2)
β	94.268(4)	69.930(3)	98.680(2)
γ	90	69.320(3)	104.757(2)
<i>V</i> (Å ³)	3634.1(3)	2579.1(3)	2003.98(17)
<i>Z</i>	4	2	1
ρ (g·cm ^{–3})	1.129	1.113	1.139
μ (MoK α) (mm ^{–1})	0.204	0.162	0.191
<i>T</i> (°C)	–70	–70	–70
θ (max)	20.8	28.9	29.0
Refl. total, unabhängig	13419, 3749	32045, 13110	93670, 10533
<i>R</i> _{int}	0.068	0.050	0.044
Gef. Refl. (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	2721	8689	8819
Parameter	397	593	504
<i>R</i> ₁	0.0538	0.0538	0.0403
<i>wR</i> ₂	0.1619	0.1480	0.1126
GOF	1.06	1.05	1.02
min/max Rest e-Dichte (e·Å ^{–3})	–0.30/0.55	–0.30/0.31	–0.25/0.33

3.7 Literaturangaben

- [1] S. Harder, J. Brettar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3474.
- [2] J. Spielmann, *Diplomarbeit*, Universität Duisburg-Essen (Essen), **2006**.
- [3] J. Spielmann, S. Harder, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8928.
- [4] B. J. Wakefield, *Organomagnesium Methods in Organic Chemistry*, Academic Press, San Diego, **1995**.
- [5] H. G. Richey Jr, *Grignard Reagents: New Developments*, Wiley, Chichester, **2000**.
- [6] Y.-H. Lai, *Synthesis* **1981**, 585.
- [7] J. J. Eisch, *Organometallics* **2002**, *21*, 5439.
- [8] P. Knochel, W. Dohle, N. Gommermann, F. Kneisel, F. Kopp, T. Korn, I. Sapountzis, V. A. Vu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4302.
- [9] J. Christoffers, A. Baro, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1473.
- [10] B. M. Trost, C. Jiang, *Synthesis* **2006**, *3*, 369.
- [11] O. Riant, J. Hannedouche, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 873.
- [12] F. Buch, J. Brettar, S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *118*, 2807.
- [13] I. Ojima, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley, New York, **1989**.
- [14] B. Marciniak, *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*, Pergamon, New York, **1992**.
- [15] M. Beller, C. Bolm, K. Yamamoto, T. Hayashi, H. Brunner, in *Transition Metals for Organic Synthesis* (Eds.: M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, New York, **1998**, pp. 120.
- [16] J. Yun, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5640.
- [17] A. C. Fernandes, R. Fernandes, C. C. Romao, B. Royo, *Chem. Commun.* **2005**, 213.
- [18] O. Riant, N. Mastefai, J. Courmarcel, *Synthesis* **2004**, 2943.
- [19] N. J. Lawrence, S. Bushell, *Tetrahedron Letters* **2000**, *41*, 4507.
- [20] H. Brunner, W. Miehl, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *275*, C17.
- [21] B. H. Lipshutz, W. Chrisman, K. Noson, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *624*, 367.
- [22] S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 498.
- [23] H. Mimoun, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2582.
- [24] V. Bette, A. Mortreux, D. Savoia, J.-F. Carpentier, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 289.
- [25] L. Gan, M. A. Brook, *Organometallics* **2007**, *26*, 945.
- [26] D. J. Parks, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9440.
- [27] D. J. Parks, J. M. Blackwell, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3090.
- [28] B. Chauder, L. Green, V. Snieckus, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1521.
- [29] S. Harder, F. Feil, A. Weeber, *Organometallics* **2001**, *20*, 1044.

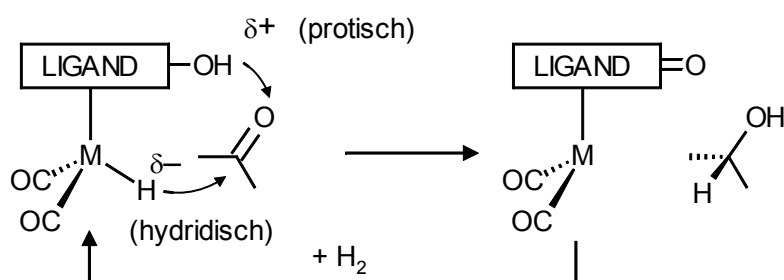
4 Frühe Hauptgruppenmetall-Katalysatoren für die Hydrogenierung von Alkenen mit Wasserstoff

4.1 Einleitung

Obwohl die katalytische Hydrogenierung ungesättigter Substrate eines der ersten Beispiele der heterogenen^[1, 2] und auch der homogenen^[3] Katalyse darstellt, ist die katalytische Hydrogenierung immer noch ein sehr dynamisches Gebiet. Eine SciFinder Suche nach dem Begriff „hydrogenation catalyst“ ergab über 20.000 Treffer an wissenschaftlichen Artikeln, von denen ungefähr 7.000 Artikel in den letzten zehn Jahren veröffentlicht worden sind. Die Forschung über die homogene, katalytische Hydrogenierung wurde vor kurzem in Buchform zusammengefasst.^[4] Die katalytische Hydrogenierung findet unzählige industrielle Anwendungen und kann, auf Grund von wichtigen Durchbrüchen auf dem Gebiet der katalytischen, asymmetrischen Hydrogenierung,^[5] ein Schlüsselschritt bei der Produktion von chiralen pharmazeutischen Produkten sein. Da molekularer Wasserstoff in der Chemie der Zukunft eine große Rolle spielen wird, kann man annehmen, dass die Wichtigkeit der katalytischen Hydrogenierung ebenfalls weiter ansteigen wird.^[6]

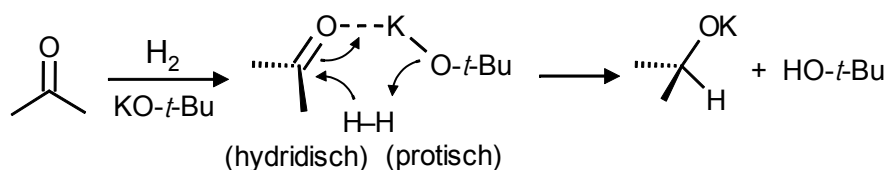
Während homogene Hydrogenierungs-Katalysatoren traditionellerweise auf Edelmetallen basieren, wurde in letzter Zeit vermehrt versucht günstigere Alternativen als Katalysatoren zu verwenden. Dies wurde von Bullock treffend als Suche nach „Cheap Metals for Noble Tasks“^[7] bezeichnet. Die Suche verspricht Einsparungen durch günstigere Katalysatoren, und die Vermeidung teurer Prozesse für die Katalysatorrückgewinnung. Vor diesem Hintergrund sollte besonders die Verwendung umweltfreundlicher Metalle vorangetrieben werden.

Die Katalysatoren der neuesten Generation basieren auf einer heterolytischen Spaltung von molekularem Wasserstoff in eine hydridische (H^-) und eine protische (H^+) Funktionalität. Zum Beispiel ist der Schlüssel zur ionischen Hydrogenierung von Ketonen ein Katalysator, der diese beiden Funktionalitäten beinhaltet (Schema 4-1).^[8-11]



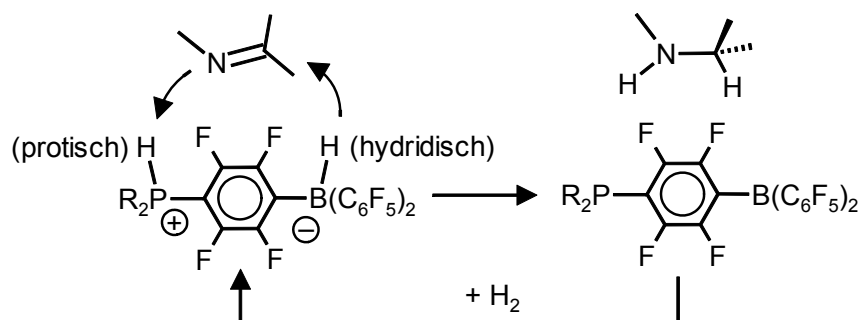
Schema 4-1: Ionische Hydrogenierung von Ketonen (M = Fe oder Ru).

Zurzeit sind nur wenige Übergangsmetall-freie Hydrogenierungs-Katalysatoren bekannt. Die Behauptung, dass eine natürlich vorkommende Metall-freie Hydrogenase existiert, wurde vor kurzem zurückgezogen, da ein auf Eisen basierender Kofaktor entdeckt wurde.^[12-14] Daher sollte die Entdeckung des ersten Nicht-Übergangsmetall-Katalysators für die Keton-Hydrogenierung, das einfache Reagenz KO-*t*-Bu als Durchbruch angesehen werden (Schema 4-2).^[15]



Schema 4-2: Hydrogenierung von Ketonen mit KO-*t*-Bu.

Vor kurzem wurde gezeigt, dass kleine organische Moleküle in der Lage sein können Wasserstoff zu aktivieren.^[16-26] Dies führte zur Entdeckung der ersten Metall-freien Katalysatoren für die Hydrogenierung von Ketonen, Iminen und Silylenolethern.^[26-30] Dabei basiert die katalytische Reaktion auf der heterolytischen Spaltung von H₂ durch die einzigartige Reaktivität von frustrierten Lewis-Paaren (Schema 4-3).

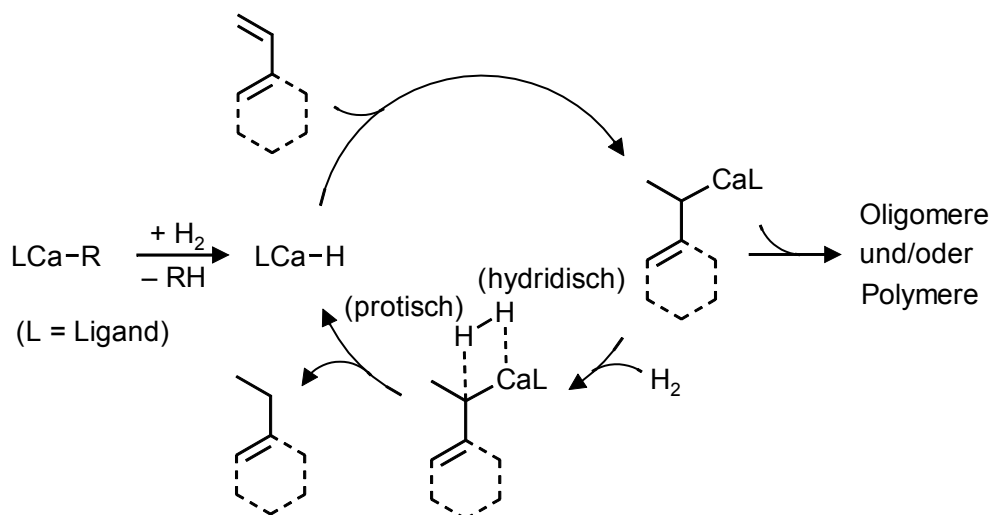


Schema 4-3: Hydrogenierung von Iminen durch ein frustriertes Lewis-Paar.

Bis jetzt sind nur sehr wenige Berichte über die Anwendung von Hauptgruppenmetall-Katalysatoren für die Alkenhydrogenierung erschienen. Vor kurzem wurden Iodborane als Lewis-saure Katalysatoren für die Verflüssigung von Kohle durch Hydrogenierung eingeführt. Dafür werden jedoch hohe Temperaturen und H_2 -Drücke benötigt (280-350 °C, 150-250 bar H_2).^[31] Frühere Berichte über hydridische Hydrogenierungen behandeln Prozesse, die durch lösliches LiAlH_4 ^[32] oder durch Suspensionen von NaH , KH und MgH_2 ^[33] vermittelt werden. In allen Fällen finden die Reaktionen unter extremen Reaktionsbedingungen statt (150-225 °C, 60-100 bar H_2). Außerdem werden dabei verschiedene Produkte erhalten, darunter auch Oligomere und Polymere.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Hydrogenierung von konjugierten Alkenen mit gut definierten Organocalcium-Katalysatoren präsentiert und die Verwendung anderer Hauptgruppenmetalle diskutiert.

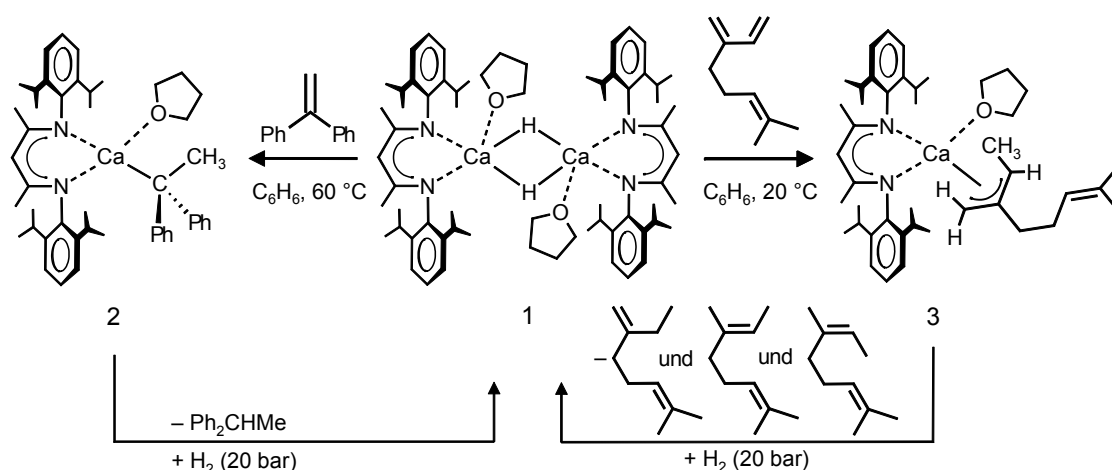
4.2 Stöchiometrische Reaktionen von gut definierten Organocalcium-Komplexen mit konjugierten Alkenen



Schema 4-4: Möglicher katalytischer Zyklus für die Calcium-vermittelte Hydrogenierung von konjugierten Alkenen.

Ein potentieller Mechanismus für die Calcium-vermittelte Hydrogenierung von Alkenen (Schema 4-4) ist analog zum Mechanismus der Organolanthanid-katalysierten Reaktion.

Die katalytisch aktive Spezies ist ein Calciumhydrid-Komplex, der in einem Initiierungsschritt gebildet wird. Ein Modell eines solchen Calciumhydrid-Komplexes konnte dargestellt und charakterisiert werden.^[34] Dabei handelt es sich um den Kohlenwasserstoff-löslichen, dimeren Komplex **1** (Schema 4-5). Der Komplex wird durch die sterisch anspruchsvollen β -Diketiminat-Liganden (DIPP-nacnac-Liganden) stabilisiert. Der erste Schritt des Zyklus der Hydrogenierung ist die Addition der Calciumhydrid-Spezies an ein Alken. Dieser Schritt konnte schon durch stöchiometrische Reaktionen von **1** mit konjugierten Alkenen verifiziert werden.^[35, 36] Dabei ist anzumerken, dass **1** unter normalen Bedingungen nicht mit unaktivierten Alkenen reagiert.



Schema 4-5: Hydrogenierung von 1,1-Diphenylethylen und Myrcen katalysiert durch **1**.

1,1-Diphenylethylen (DPE) reagiert bei 60 °C sauber mit **1** und bildet dabei Komplex **2** (Schema 4-5). Komplex **2** konnte eindeutig durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden (Abbildung 4-1, Tabelle 4-1). Der Komplex ist monomer und zeigt keine Kontakte zwischen dem Calcium-Ion und dem benzyliischen Kohlenstoffatom C30. Stattdessen koordiniert das $(\text{Ph}_2\text{CMe})^-$ -Ion über eine $\text{Ph}\cdots\text{Ca}-\pi$ -Wechselwirkung. Diese $\text{Ph}\cdots\text{Ca}-\pi$ -Wechselwirkung löst eine erhebliche Ladungsdelokalisierung in diesem Ring aus, was durch die sehr kurzen $\text{C}_\alpha\text{-C}_{\text{ipso}}$ -Bindungslängen deutlich wird (C30-C32 : 1.387(3) Å, Tabelle 4-1).

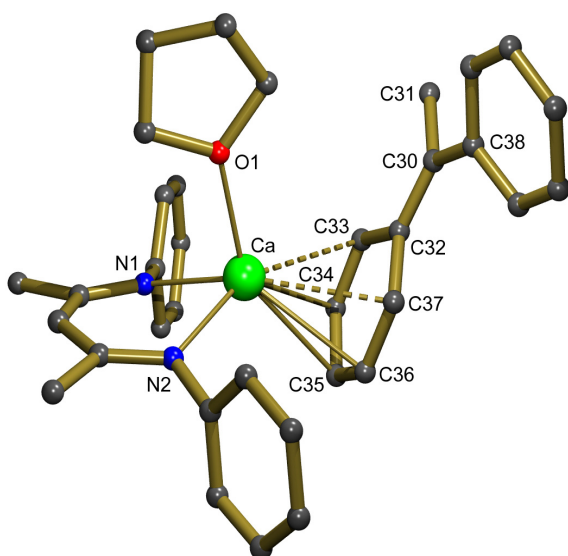


Abbildung 4-1: Kristallstruktur von **2**. Zur besseren Übersicht werden die Wasserstoffatome und die *i*-Pr-Gruppen nicht gezeigt.

Die Reaktion von **1** mit Myrcen, einem Molekül mit drei C=C-Doppelbindungen, zeigt, dass die Addition der Calciumhydrid-Funktionalität sehr selektiv sein kann (Schema 4-5). Der Angriff des Hydrids findet ausschließlich an der terminalen, monosubstituierten Doppelbindung statt. Daraus resultiert das Molekül **3**, welches aus der Lösung als *endo*-Me-Isomer auskristallisiert (Abbildung 4-2, Tabelle 4-1). In diesem ebenfalls monomeren Komplex ist das Allyl-Anion über eine Allyl...Ca- π -Wechselwirkung koordiniert.

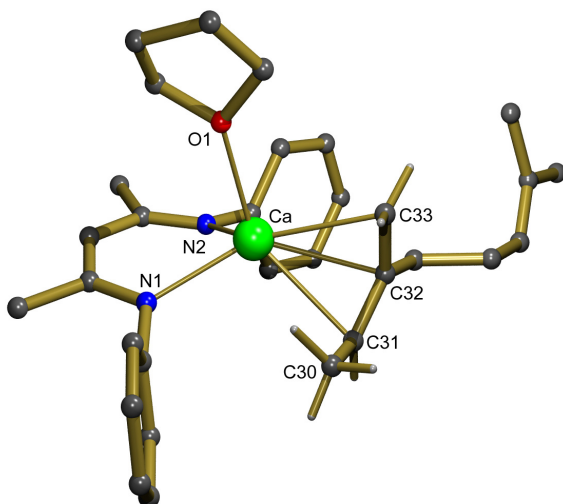


Abbildung 4-2: Kristallstruktur von **3**. Zur besseren Übersicht werden die Wasserstoffatome (mit Ausnahme der Wasserstoffe an der Me-Allyl-Einheit) und die *i*-Pr-Gruppen nicht gezeigt.

NMR-spektroskopische Untersuchungen einer Lösung von **3** in Toluol- d_8 bei Raumtemperatur gaben Hinweise auf einen schnellen Austausch zwischen dem *endo*- und dem *exo*-Isomer. Bei Temperaturen von $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde jedoch ausschließlich das *endo*-Isomer beobachtet.

Tabelle 4-1: Ausgewählte Bindungslängen (Å) in **2** und **3**.

2					
Ca–N1	2.333(2)	Ca···C33	2.819(2)	Ca···C37	2.838(2)
Ca–N2	2.350(2)	Ca···C34	2.754(2)	C30–C31	1.521(3)
Ca···O1	2.349(2)	Ca···C35	2.752(2)	C30–C32	1.387(3)
Ca···C32	3.019(2)	Ca···C36	2.754(2)	C30–C38	1.462(3)
3					
Ca–N1	2.371(1)	Ca···O1	2.374(1)	Ca···C32	2.624(2)
Ca–N2	2.342(1)	Ca···C31	2.658(2)	Ca···C33	2.638(2)

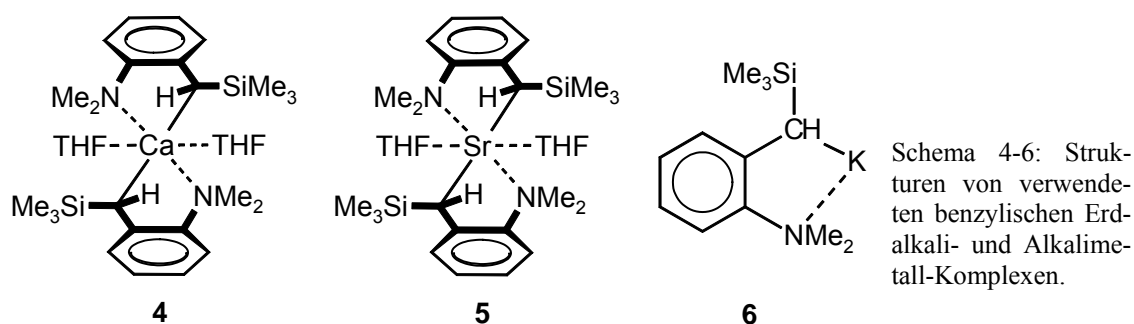
Der zweite Schritt im katalytischen Zyklus (Schema 4-4) könnte, wie in der Organolanthanid-katalysierten Reaktion, eine σ -Bindungsmetathese zwischen dem Organocalcium-Intermediat und H_2 sein. Diese Reaktion wurde mit Organocalcium-Komplexen jedoch noch nie beobachtet. Dieser Schritt ist zwar extrem schnell für Alkyl-lanthanid-Komplexe,^[37, 38] Beispiele in der frühen Hauptgruppenchemie sind jedoch selten. Die Reaktion von *tert*-Butyllithium mit H_2 resultiert in einer reaktiven Form von LiH , benötigt aber verschärfte Bedingungen (200 bar H_2).^[39] Die Verwendung polarer (Ko)Solvenzien, wie Tetramethylethyldiamin (TMEDA) oder THF, führt zu einer drastischen Erniedrigung der Energiebarriere und ermöglicht die Umsetzung von *n*-Butyllithium zu LiH sogar schon bei atmosphärischem Druck.^[40-42] Die Hydrogenolyse von Lithium-Verbindungen kann als Säure-Base-Gleichgewicht angesehen werden, welches, wie theoretische Berechnungen zeigen (MP2/6-31++G//6-31++G**), stark von der Basizität des Carbanions abhängig ist. Während die Reaktion $\text{H}_3\text{CLi} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{LiH}$ exotherm ist ($-8.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), ist die Reaktion $\text{LiC}\equiv\text{CH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HC}\equiv\text{CH} + \text{LiH}$ stark endotherm ($+24.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).^[43] Da der $\text{p}K_{\text{a}}$ -Wert von H_2 relativ

hoch ist (ca. 35),^[44, 45] ist es fraglich, ob die hier erhaltenen, stabilisierten, benzyllischen und allyllischen Carbanionen in den Komplexen **2** und **3** effizient hydrogenolysiert werden können (Schema 4-5), um dadurch die Calciumhydrid-Funktionalität zu regenerieren.

Tabelle 4-2: Reaktionen von verschiedenen frühen Hauptgruppenmetall-Verbindungen mit molekularem Wasserstoff bei 20 °C.

Eintrag	Substrat	Lösungs- mittel	H ₂ [bar]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Produkte
1	1 -[D ₂]	C ₆ H ₆	1	0.3	90	1 -[H ₂]
2	2	C ₆ H ₆	20	15	>99	Ph ₂ CHMe
3	2	C ₆ H ₆	20	0.5	7	Ph ₂ CHMe
4	2	THF	20	0.1	>99	Ph ₂ CHMe
5	3	THF	20	0.5	48	3 Isomere ^[a]
6	3	THF	20	5	>99	3 Isomere ^[a]
7	4	THF	1	265	55	α -Me ₃ Si-2-Me ₂ N-Toluol
8	4	THF	20	5	87	α -Me ₃ Si-2-Me ₂ N-Toluol
9	6	THF	20	5	>99	2-Me ₂ N-Toluol + Me ₃ SiH
10	7	THF	20	0.5	84	2-Me ₂ N-C ₆ H ₄ -CH(SiMe ₃)CH ₂ C(H)Ph ₂
11	Ph ₂ (Me)CK	THF	20	17	33	Ph ₂ CHMe

^[a] siehe Schema 4-5.



Die ersten Informationen über einen solchen Prozess konnten durch Reaktion des deuterierten Calciumhydrid-Komplexes **1**-[D₂] in Benzol mit H₂ erhalten werden. Unter sehr milden Bedingungen konnte hierbei ein schneller D/H-Austausch beobachtet werden (Tabelle 4-2, Eintrag 1). Obwohl diese thermoneutrale Reaktion schnell ist, war die Umsetzung des Calcium-Komplexes **2** langsamer und benötigte einen leicht

erhöhten Wasserstoffdruck (20 bar). Die Hydrogenolyse von **2** verlief dabei sauber unter Bildung von **1** und 1,1-Diphenylethan ab (Tabelle 4-2, Eintrag 2). Wie schon in der Lithiumchemie beobachtet wurde, hat die Polarität des Lösungsmittels auch hier einen starken Einfluss auf die heterolytische H₂-Spaltung (Tabelle 4-2, Eintrag 3 und 4). In THF war die Hydrogenolyse von **2** schon nach fünf Minuten vollständig, während die Reaktion in Benzol 30 Minuten benötigt. Die Hydrogenolyse des Calcium-Komplexes **3** war dagegen etwas langsamer. Dabei wurden drei isomere hydrogenierte Myrcen-Moleküle gebildet (Tabelle 4-2, Eintrag 5 und 6). Diese sind in Schema 4-5 dargestellt. Unter Atmosphärendruck wurde der Benzylcalcium-Komplex **4** (Schema 4-6) sehr langsam (55 % Umsatz nach 265 Stunden) mit H₂ zu α -Trimethylsilyl-2-dimethylaminotoluol und vermutlich CaH₂ umgesetzt (Tabelle 4-2, Eintrag 7). Da dieses Experiment in einem J. Young-NMR-Röhrchen in einer Glovebox durchgeführt wurde, kann **4** nicht durch Hydrolyse zum α -Trimethylsilyl-2-dimethylaminotoluol umgesetzt worden sein. In einem Kontrollexperiment ohne Zugabe von Wasserstoff wurde keine Hydrolyse beobachtet. Die Bildung des Metallhydrids konnte durch starke Wasserstoffentwicklung bei der Hydrolyse der Reaktionsmischung verifiziert werden. Die Reaktion von **4** verlief bei einem Wasserstoffdruck von 20 bar deutlich schneller und war schon nach fünf Stunden beendet (Tabelle 4-2, Eintrag 8).

4.3 Calcium-katalysierte Hydrogenierung von 1,1-Diphenylethylen

Da alle Schritte des vorgeschlagenen Mechanismus für die Hydrogenierung (Schema 4-5) unter stöchiometrischen Bedingungen durchgeführt werden konnten, wurden Calcium-katalysierte Umsetzungen von Alkenen untersucht. Als Substrat wurde zuerst DPE ausgewählt, da dieses Alken nicht zu den in Schema 4-4 dargestellten potentiellen Nebenreaktionen, wie Alkenoligomerisierung oder -polymerisierung, neigt. Unter Bedingungen, die die Addition von **1** an DPE (60 °C) und auch die sich daran anschließende Hydrogenierung des Intermediats **2** ermöglichen (20 bar H₂, gelöst in Benzol), wurde eine langsame katalytische Umsetzung von DPE zu Ph₂CHMe beobachtet (90 % in 15 Stunden, Tabelle 4-3, Eintrag 1). Der homoleptische Dibenzylcalcium-Katalysator **4** führte zu vergleichbaren Ergebnissen (Tabelle 4-3,

Eintrag 2). Reaktionen, die bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, zeigten keinen Umsatz, da hier die Addition der Calciumhydrid-Spezies an das Alken wahrscheinlich nicht stattfindet. Die Benutzung von THF als Lösungsmittel resultierte in einer signifikanten Beschleunigung der Reaktion. Bei 20 °C konnte eine nahezu vollständige Hydrogenierung schon nach 3.5 Stunden beobachtet werden (Tabelle 4-3, Eintrag 4). Jedoch wurde dabei auch das dimere Produkt 1,1,3,3-Tetraphenylbutan in geringen Mengen gebildet. Dieses Produkt ist wahrscheinlich durch Addition des $(\text{Ph}_2\text{CMe})^-$ -Anions an 1,1-Diphenylethylen (DPE) und anschließende Hydrogenierung entstanden. Durch die Zugabe des stark polaren Lösungsmittels Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) zur THF-Lösung konnte die Hydrogenierung noch stärker beschleunigt werden. Dies führte zusätzlich zu einer verminderten Bildung des dimeren Nebenproduktes (Tabelle 4-3, Eintrag 4).

Der beschleunigende Effekt eines polaren Reaktionsmediums kann erklärt werden durch: 1) Die Fähigkeit *in situ* generiertes „ CaH_2 “ in Lösung zu halten und/oder 2) der Beschleunigung der heterolytischen Bindungsspaltung von H_2 durch das Organo-calcium-Intermediat. Die beschleunigte heterolytische Bindungsspaltung in polaren Lösungsmitteln wird auch in Tabelle 4-2 deutlich. Die Reaktionen, die im polaren Lösungsmittel THF durchgeführt wurden, waren deutlich schneller als Reaktionen im apolaren Lösungsmittel Benzol. Zusätzlich ist in Betracht zu ziehen, dass ein polares Lösungsmittel einen Einfluss auf die Aggregation des Calcium-Komplexes **1** hat. Während der Komplex **1** in seiner Kristallstruktur einen dimeren Komplex zeigt, sind die Produkte **2** und **3** monomer. Daher ist es wahrscheinlich, dass der aktive Katalysator bei den Reaktionsbedingungen (60 °C) ebenfalls monomer ist. Dieser monomere Komplex muss sich erst aus dem dimeren Komplex **1** bilden. Ein polares Lösungsmittel würde das Monomer stabilisieren und so ebenfalls die Reaktion beschleunigen. Durch fein gepulvertes, kommerziell erhältliches CaH_2 konnte die Reaktion sogar mit 30 mol% Katalysatorbeladung und unter sehr polaren Bedingungen nicht katalysiert werden (Tabelle 4-3, Eintrag 5). Dies zeigt, dass die *in situ* Bildung der Ca–H-Funktionalität von entscheidender Bedeutung für die Calcium-vermittelte Hydrogenierung ist.

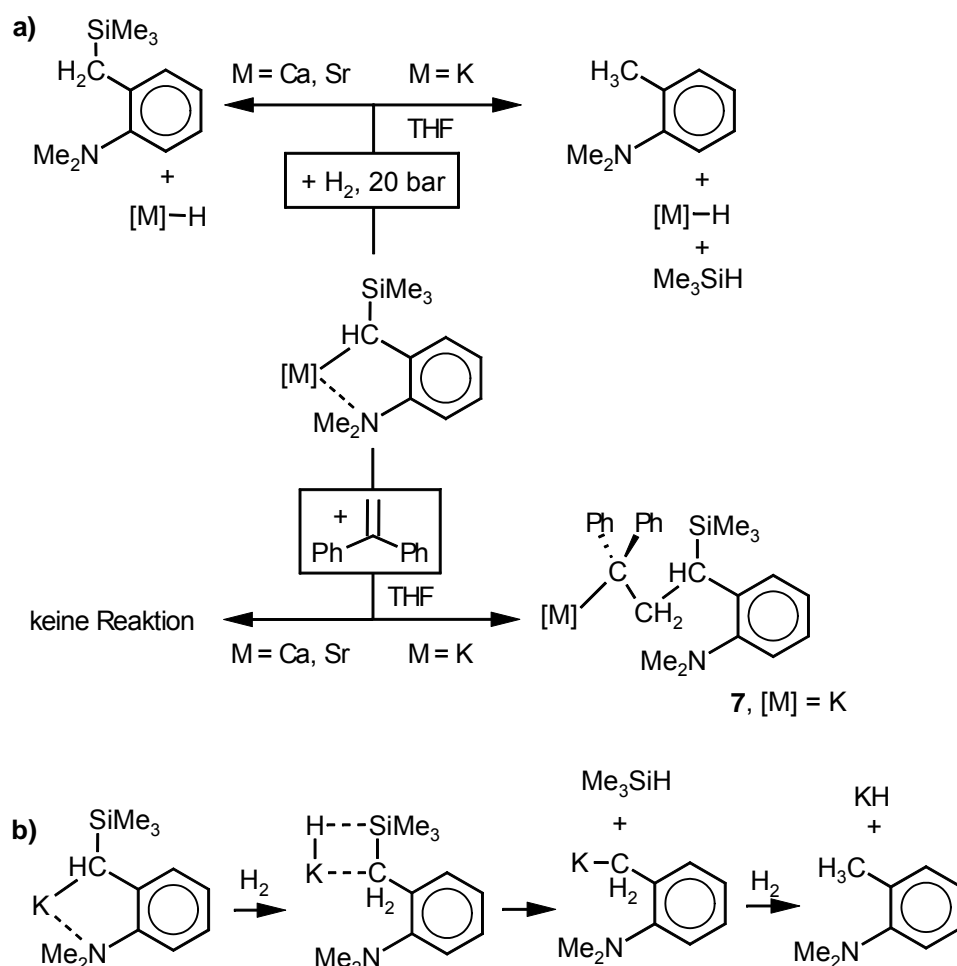
Tabelle 4-3: Zusammenfassung der Ergebnisse der Alkenhydrogenierung mit verschiedenen Hauptgruppenmetall-Katalysatoren.

Eintrag	Substrat	Lösungsmittel	Katalysator [mol%]	T [°C]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Produkte
1	DPE	C ₆ H ₆	1 (5)	60	17	49	Ph ₂ CHMe
2	DPE	C ₆ H ₆	4 (2.5)	60	17	41	Ph ₂ CHMe
3	DPE	THF	4 (2.5)	20	3.5	94	92 % Ph ₂ CHMe 8 % Dimer
4	DPE	THF + 7.5 % HMPT	4 (2.5)	20	1.5	>99	96 % Ph ₂ CHMe 4 % Dimer
5	DPE	THF + 20 % HMPT	CaH ₂ (30)	100	18	0	–
6	DPE	THF	5 (2.5)	20	3.5	93	92 % Ph ₂ CHMe 8 % Dimer
7	DPE	THF + 7.5 % HMPT	6 (5)	20	17	1	Ph ₂ CHMe
8 ^{a)}	DPE	THF	6 (5)	20	13	>99	97 % Ph ₂ CHMe 3 % Dimer
9 ^{a)}	DPE	THF	KH (10)	60	18	>99	98 % Ph ₂ CHMe 2 % Dimer
10	DPE	C ₆ H ₆ + 5 % TMEDA	<i>n</i> -BuLi (5)	20	15	21	14 % Ph ₂ CHMe 7 % Dimer
11	Styrol	C ₆ H ₆	1 (5)	20	15	>99	81 % Ph ₂ CHMe 19 % Oligomere
12	Styrol	C ₆ H ₆	4 (2.5)	20	15	>99	85 % Ph ₂ CHMe 15 % Oligomere
13 ^{a)}	Styrol	C ₆ H ₆	4 (5)	20	15	>99	92 % Ph ₂ CHMe 8 % Dimere ^{b)}
14	α -Me-Styrol	C ₆ H ₆	1 (5)	60	25	60	PhCHMe ₂
15	Cyclohexadien	C ₆ H ₆	4 (2.5)	20	22	96	Cyclohexen + Spuren des Dimers
16 ^{a)}	1-Phenylcyclohexen	THF	6 (5)	60	18	>99	1-Phenylcyclohexan + Spuren des Dimers

a) Reaktion bei 100 bar H₂. b) Die dimeren Produkte wurden identifiziert als *cis*- und *trans*-1-Methyl-3-phenylindan.

4.4 Katalytische Hydrogenierungen mit anderen Hauptgruppenmetall-Komplexen

Durch den Einsatz der zum Komplex **4** analogen Strontium- und Kalium-Katalysatoren (**5** und **6**), wurde der Einfluss des Metalls auf die Hydrogenierung untersucht. Während der Strontium-Katalysator **5** (Schema 4-6) vergleichbare Ergebnisse lieferte wie der verwandte Calcium-Komplex **4** (Tabelle 4-3, Eintrag 6), konnte beim Einsatz des Kalium-Katalysators **6** (Schema 4-6), sogar mit Zugabe von HMPT bei 20 bar Wasserstoffdruck, fast keine Umsetzung des Alkens beobachtet werden (Tabelle 4-3, Eintrag 7). Der Grund für die großen Unterschiede in der katalytischen Aktivität wurde durch eine Reihe von stöchiometrischen Reaktionen untersucht (Schema 4-7).



Schema 4-7: a) Stöchiometrische Reaktionen der benzyllischen Gruppe mit H_2 oder DPE. b) Mögliche Bildung von Me_3SiH und 2-Dimethylaminotoluol.

Der Calcium- (**4**) und der Strontium-Katalysator (**5**) reagieren mit Wasserstoff und bilden das α -Trimethylsilyl-2-dimethylaminotoluol und vermutlich auch das entsprechende Metallhydrid. Die Reaktion des Kalium-Katalysators **6** mit Wasserstoff in THF führt jedoch zur Bildung von 2-Dimethylaminotoluol, Me_3SiH und Kaliumhydrid (Schema 4-7, Tabelle 4-2, Eintrag 9). Wahrscheinlich kommt es hier, wie bei der Reaktion von **4** und **5**, zuerst zur Bildung des Metallhydrids und des α -Trimethylsilyl-2-dimethylaminotoluols. Das Kaliumhydrid greift dann jedoch das Siliziumzentrum des α -Trimethylsilyl-2-dimethylaminotoluols an und erzeugt dabei Me_3SiH , sowie eine Benzylkalium-Verbindung, die anschließend zum 2-Dimethylaminotoluol hydrogeniert wird (Schema 4-7b). Bei kurzen Reaktionszeiten konnte die Bildung geringer Mengen des Zwischenproduktes α -Trimethylsilyl-2-dimethylaminotoluol beobachtet werden.

Auch die Reaktionen der Katalysatoren **4**, **5** und **6** mit DPE zeigen große Unterschiede. Während der Calcium- und der Strontium-Katalysator, sogar unter Rückflussbedingungen, nicht mit DPE reagieren, addiert der Kalium-Komplex **6** schon bei Raumtemperatur schnell an die C=C-Doppelbindung. Dabei entsteht der Kalium-Komplex **7** (Schema 4-7). Dieser konnte kristallin erhalten und strukturell charakterisiert werden.^[46]

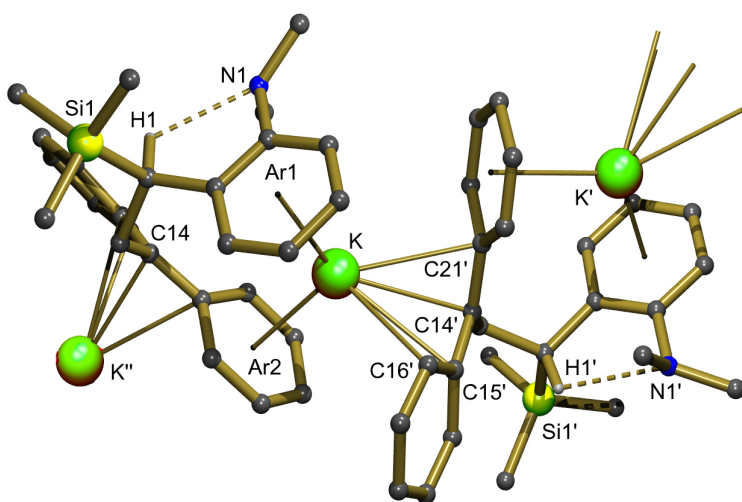


Abbildung 4-3: Kristallstruktur von **7**. Die Wasserstoffatome, mit Ausnahme der benzylichen Wasserstoffatome, werden zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

Die Kristallstruktur der Verbindung zeigt ein Koordinationspolymer (Abbildung 4-3, Tabelle 4-4). Die Kalium-Ionen besitzen in diesem Polymer zwei Aryl...K- π -Wechselwirkungen zu den Arylringen Ar1 und Ar2 und Kontakte zur benzylichen Einheit (C14', C15', C16', C21'). Dabei sind die Kontakte zum Arylring Ar2

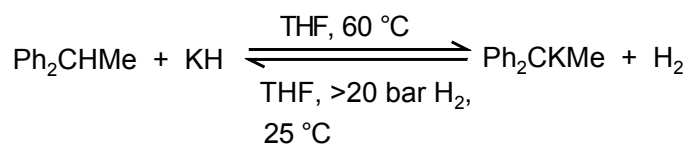
(2.7956(8) Å) deutlich kürzer als zu Ar1 (2.9288(7) Å). Interessanterweise zeigt die NMe₂-Gruppe keine Kontakte zum Kalium-Ion, sondern ist an einer nicht-klassischen Wasserstoffbrückenbindung beteiligt: N1...H1 = 2.45(2) Å und N1...H1–C = 149.1(4)°.

Tabelle 4-4: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) in **7**.

7					
K...Ar1 _{Zentrum}	2.9288(7)	K–C15'	3.086(1)	N1...H1	2.45(2)
K...Ar2 _{Zentrum}	2.7956(8)	K–C16'	3.048(1)	N1...H1–C	149.1(4)
K–C14'	2.969(1)	K–C21'	3.074(1)		

Da Komplex **7** mit Wasserstoff zum hydrogenierten Produkt 2-Me₂N-C₆H₄-CH(SiMe₃)CH₂C(H)Ph₂ und Kaliumhydrid umgesetzt werden kann (Tabelle 4-2, Eintrag 10), können die unterschiedlichen Initiierungsreaktionen die Inaktivität von **6** in der Alkenhydrogenierung nicht erklären. Jedoch könnte die langsame Reaktion des Intermediats Ph₂(Me)CK mit H₂ zu Ph₂CHMe (Tabelle 4-2, Eintrag 11) für die niedrige Aktivität verantwortlich sein. Bei 20 bar Wasserstoffdruck kann nach 17 Stunden Reaktionszeit nur 33 % Umsatz zu Ph₂CHMe und KH beobachtet werden.

Es sollte bemerkt werden, dass Kaliumhydrid bei 60 °C langsam Ph₂CHMe deprotonieren kann (85 % Umsatz nach 130 Stunden), wobei wieder Ph₂CKMe entsteht (Schema 4-8). Die Hin- und Rückreaktion sind zwar beide relativ langsam, sie zeigen aber, dass das System KH + Ph₂CHMe reversibel Wasserstoff abgeben und wieder aufnehmen kann.

Schema 4-8: Reversible Erzeugung von H₂ im System Ph₂CHMe + KH.

Um die Wasserstoffaufnahme in der Kalium-katalysierten Hydrogenierung von DPE zu beschleunigen, wurde die Hydrogenierung von DPE mit **6** als Katalysator bei 100 bar Wasserstoffdruck wiederholt. Dies führte zur vollständigen Hydrogenierung von DPE

(Tabelle 4-3, Eintrag 8). Bei 60 °C katalysiert sogar kommerziell erhältliches Kaliumhydrid die Reaktion (Tabelle 4-3, Eintrag 9).

Die beschriebenen Experimente deuten nicht nur darauf hin, dass ein Metallhydrid die katalytisch aktive Spezies ist, sie zeigen auch, dass die Regenerierung der Metallhydrid-Spezies den entscheidenden Schritt im katalytischen Zyklus darstellt. Wenn die Reaktion durch kommerziell erhältliches *n*-BuLi und dem Zusatz von TMEDA durchgeführt wurde, war nur ein geringer Umsatz von DPE zu beobachten (Tabelle 4-3, Eintrag 10). Dies zeigt, dass Erdalkalimetall-Komplexe die effizienteren Katalysatoren für die Hydrogenierung sind.

4.5 Anwendungsbereich der Calcium-vermittelten Hydrogenierung von Alkenen

Da Calcium-Komplexe, und insbesondere **4**, effektive Katalysatoren für die anionische Polymerisation von Styrol sind,^[47-50] ist es fraglich ob frühe Hauptgruppenmetall-Katalysatoren für die Hydrogenierung von polymerisations-empfindlicheren Alkenen eingesetzt werden können. Tatsächlich führte die Hydrogenierung von Styrol unter polaren Bedingungen (THF, HMPT) ausschließlich zur Bildung von Polystyrol. In Benzol wurde jedoch die Bildung des Hydrogenierungsproduktes PhCH₂CH₃ in über 80 % Ausbeute beobachtet (Tabelle 4-3, Eintrag 11 und 12). Dies zeigt, dass die Hydrogenierung schnell genug ist, um mit der Polymerisationsnebenreaktion konkurrieren zu können. Die schnelle Hydrogenierung kann hier wahrscheinlich auf die höhere Basizität von (PhCHMe)⁻ verglichen mit (Ph₂CMe)⁻ zurückgeführt werden. Daher ist es vorteilhaft, dass polymerisationsempfindliche Alkene im Allgemeinen reaktivere (weniger stabilisierte) Carbanionen bilden, welche unter polaren Bedingungen effizienter hydrogeniert werden können.

Die bei der Hydrogenierung von Styrol entstandenen Nebenprodukte sind hauptsächlich dimere, aber auch Spuren von trimeren und tetrameren Produkten. Die dimeren Produkte konnten in der durch **1** katalysierten Reaktion identifiziert werden. Dabei handelte es sich um das Cyclodimerisierungsprodukt 1-Methyl-3-phenylindan,^[51] welches als *cis*-/*trans*-Gemisch im Verhältnis 13/87 gebildet wurde. Bei einem höheren

Wasserstoffdruck von 100 bar lieferte die Reaktion mit **1** als Katalysator 92 % Umsatz zu PhCH_2CH_3 . Daneben wurden 8 % *cis*- und *trans*-1-Methyl-3-phenylindan als Nebenprodukt gefunden (Tabelle 4-3, Eintrag 13).

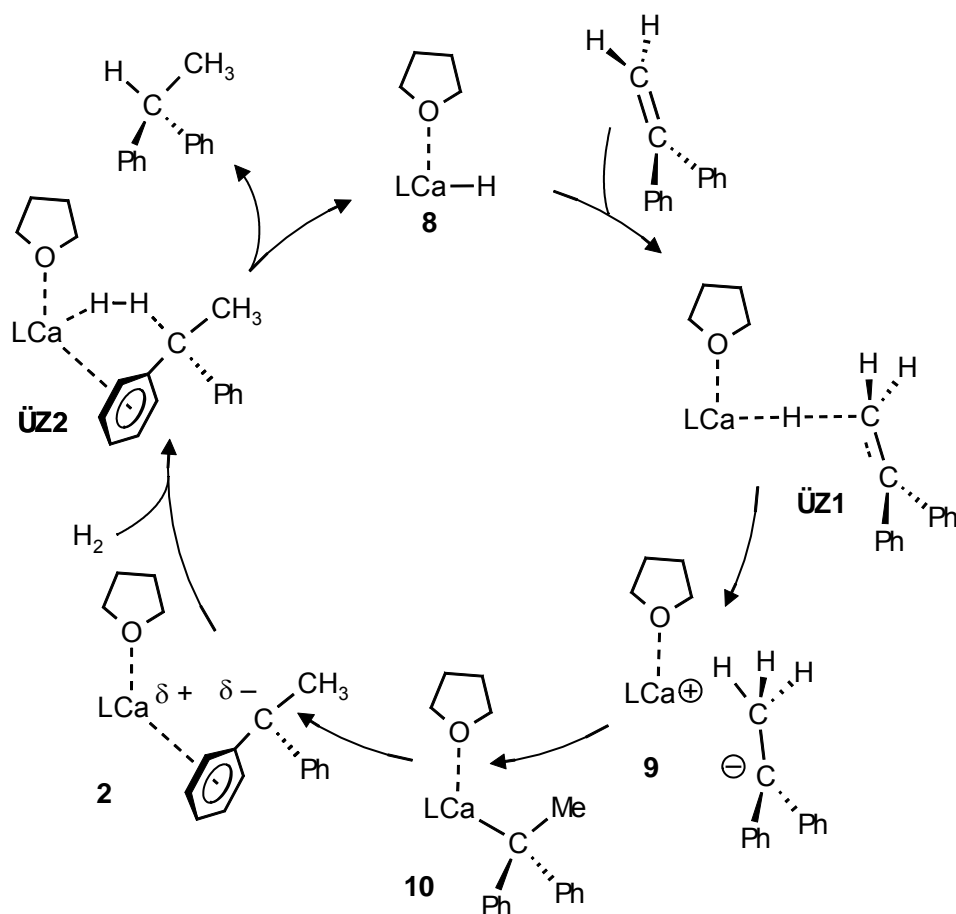
Myrcen konnte durch den Calcium-Komplex **1** ebenfalls effizient hydrogeniert werden, wobei die drei erwarteten, in Schema 4-5 gezeigten, Isomere entstanden. Da die Analyse der Produkte stark durch die Anwesenheit dimerer Nebenprodukte erschwert wurde, können hier keine weiteren Details zu den Produkten angegeben werden.

Das 1,1-disubstituierte Alken α -Methylstyrol konnte ebenfalls hydrogeniert werden, allerdings mit deutlich niedrigerer Geschwindigkeit (Tabelle 4-3, Eintrag 14). In diesem Fall konnte die Bildung dimerer Produkte nicht beobachtet werden. Die Hydrogenierung des 1,2-disubstituierten Alkens Cyclohexadien ergab ausgezeichnete Ausbeuten an Cyclohexen (Tabelle 4-3, Eintrag 15). Da *n*-Butyllithium ein extrem aktiver Initiator für die Polymerisation konjugierter Alkene, wie Styrol, Cyclohexadien und Myrcen ist, wurden keine Anstrengungen unternommen die Hydrogenierung dieser Substrate mit Alkalimetall-basierten Katalysatoren zu untersuchen. Jedoch konnte das trisubstituierte Alken 1-Phenylcyclohexen, welches nicht mit den Calcium-Katalysatoren **1** und **4** umgesetzt werden konnte, mit dem Kalium-Katalysator **6** bei 100 bar Wasserstoffdruck vollständig hydrogeniert werden (Tabelle 4-3, Eintrag 16). Dies entspricht auch den Ergebnissen, die bei der durch frühe Hauptgruppenmetalle katalysierten Hydrosilylierung von 1-Phenylcyclohexen mit PhSiH_3 erhalten wurden. Die Hydrosilylierung konnte zwar mit **6** aber nicht mit **1** oder **4** durchgeführt werden.^[52] In der katalytischen Hydrosilylierung verläuft der Mechanismus ebenfalls über eine Metallhydrid-Spezies als aktivem Katalysator. Diese Ähnlichkeiten lassen darauf schließen, dass Calciumhydrid-Spezies nicht in der Lage sind an die konjugierte C=C-Doppelbindung in 1-Phenylcyclohexen zu addieren, während diese Reaktion mit Kaliumhydrid-Spezies möglich ist.

4.6 Einblicke in den Mechanismus der Hydrogenierung durch frühe Hauptgruppenmetall-Komplexe

Vor kurzem veröffentlichten Zeng und Li eine detaillierte theoretische Studie zum Mechanismus der Calcium-katalysierten Hydrogenierung von DPE und Myrcen.^[53] Diese DFT-Rechnungen (B3LYP//6-311++G(d,p)) deuten darauf hin, dass der eigentliche Katalysator in Anwesenheit des dimeren Komplexes **1** die monomere Spezies **8** ist (Schema 4-9). Die Dissoziationsenergie von **1** in zwei Monomere beträgt laut den Rechnungen $+13.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ in der Gasphase und $-7.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ in Benzol. Die Mechanismen der Hydrogenierung von DPE und Myrcen sind im Wesentlichen gleich. Daher ist nur der berechnete Mechanismus der Hydrogenierung von DPE in Schema 4-9 dargestellt. Die Reaktion beginnt mit der Addition des Hydrids an DPE. Über den Übergangszustand **ÜZ1** wird der Ionenpaar-Komplex **9** gebildet, der sich über den Komplex **10** zum stabileren Komplex **2** umlagert. **2** ist der schon bekannte Komplex, in dem das Calcium-Ion in der Kristallstruktur (Abbildung 4-1) keine Kontakte zum benzyllischen Kohlenstoffatom zeigt, sondern eine $\text{Ph}\cdots\text{Ca}-\pi$ -Wechselwirkung mit einem der Phenylringe ausbildet. Der Komplex besitzt Ähnlichkeiten mit einem frustrierten Lewis-Paar, da er eine räumlich getrennte Lewisbase- und Lewisäure-Funktion aufweist: Die berechneten NPA-Ladungen auf Ca und dem benzyllischen C-Atom sind $+1.82$ und -0.19 . Dieses Intermediat kann Wasserstoff über den Übergangszustand **ÜZ2** aktivieren, Ph_2CHMe erzeugen und den Calciumhydrid-Komplex **8** regenerieren. Die heterolytische Spaltung von H_2 findet also nicht über einen viergliedrigen Übergangszustand (σ -Bindungsmetathese), wie bei der Organolanthanid-katalysierten Reaktion statt, sondern über eine konzertierte Lewis-Säure-Lewis-Base-Mechanismus, der der Aktivierung von H_2 durch frustrierte Lewis-Paare ähnelt.^[54-57] Dabei ist die Addition des Hydrids an die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung mit einer Energiebarriere von $29.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (bei 20 bar H_2 , 60 °C, in Benzol) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die heterolytische H_2 -Spaltung hat unter denselben Bedingungen nur eine Energiebarriere von $25.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Den Rechnungen zufolge wirkt sich der Wasserstoffdruck auf die Energiebarriere des Additionsschrittes aus. Bei niedrigerem Druck steigt sie an ($31.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$; 1 bar H_2 , 60 °C, in Benzol). Dadurch kann erklärt werden, dass ein erhöhter H_2 -Druck die Reaktion beschleunigt.

Der Reaktionszyklus der Hydrogenierung von DPE mit einem zu **8** analogen Sr-Komplex (**8-Sr**) wurde ebenfalls berechnet. Dabei ergaben sich unter denselben Bedingungen für die Lewis-acideren Sr-Komplexe, sowohl für den Additionsschritt ($27.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), als auch für die heterolytische H_2 -Spaltung ($13.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), niedrigere Energiebarrieren. Im Gegensatz dazu besaß der Additionsschritt mit einem analogen Magnesium-Komplex leicht erhöhte Energiebarrieren ($34.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Das zeigt, dass die Polarität der Metall-Ligand-Bindung einen Einfluss auf die Höhe der Energiebarriere besitzt.



Schema 4-9: Berechneter Mechanismus der Hydrogenierung von DPE mit dem Calcium-Katalysator **8** (L = DIOP-nacnac-Ligand). Aktivierungsbarriere Addition **8**→**ÜZ1**→**9**: $29.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$; Aktivierungsbarriere heterolytische H_2 -Spaltung **2**→**ÜZ2**→**8** + Ph₂CHMe: $25.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ [53]

Da von Zeng und Li keine theoretischen Studien über die Alkalimetall-katalysierte Hydrogenierung von Alkenen gemacht wurden, bleibt unklar, warum die heterolytische H_2 -Spaltung mit Kalium-Katalysatoren erst bei erhöhtem Wasserstoffdruck (100 bar)

mit einer sinnvollen Geschwindigkeit durchgeführt werden kann (siehe Tabelle 4-2). Weitere theoretische Betrachtungen des Mechanismus scheinen nötig zu sein, um einen Einblick in die Eigenschaften des Katalysators zu erhalten, die den Mechanismus beeinflussen.

4.7 Zusammenfassung

Es wurden gut definierte frühe Hauptgruppenmetall-Katalysatoren für die Hydrogenierung einer Vielzahl konjugierter Alkene eingeführt. Obwohl die Methode nur auf Substrate mit konjugierten Doppelbindungen beschränkt sein könnte, ist die resultierende ausschließliche Monohydrogenierung der Diene vorteilhaft. Die stöchiometrischen Reaktionen und die Isolierung von Intermediaten deuten auf einen katalytischen Zyklus hin, der dem Mechanismus der Lanthanid-katalysierten Alkenhydrogenierung ähnlich ist. Theoretische Rechnungen deuten darauf hin, dass die heterolytische H_2 -Spaltung, die zur Bildung des hydrogenierten Produktes und der Regenerierung der katalytisch aktiven Metallhydrid-Spezies führt, über einen konzentrierten Lewis-Säure-Lewis-Base-Mechanismus abläuft.

Während die Erdalkalimetall-Katalysatoren schon bei relativ milden Bedingungen (20 °C, 20 bar H_2) effizient sind, benötigen auf Alkalimetallen basierende Katalysatoren einen deutlich höheren Wasserstoffdruck (100 bar H_2). Dies könnte durch die höhere Lewis-Acidität der Erdalkalimetall-Kationen begründet sein.

Polare Bedingungen beschleunigen die Hydrogenierung. Jedoch können Monomere, die polymerisationsempfindlich sind, nur in apolaren Lösungsmitteln hydrogeniert werden. Die Verwendung von polaren Lösungsmitteln und von den stärker ionischen Alkalimetall-Katalysatoren führte zur ausschließlichen Bildung polymerer Produkte. Durch die Wahl des Metalls, des Lösungsmittels und des Wasserstoffdrucks kann kontrolliert werden, ob eine Alkenhydrogenierung oder eine Polymerisation stattfindet. Die Anwendung von einfachen Calcium- und Strontium-Komplexen als Katalysatoren für die Hydrogenierung von Alkenen unterstreicht die Bedeutung von schweren Erdalkalimetall-Komplexen in der Katalyse.

4.8 Experimenteller Teil

Die Alkensubstrate wurden über CaH_2 getrocknet und direkt vor ihrer Verwendung frisch destilliert. Der für die Hydrogenierung eingesetzte Wasserstoff besaß eine Reinheit von 99,999 %. Die Katalysatoren wurden durch Synthese gemäß entsprechenden Literaturvorschriften erhalten: **1**,^[34] **4**,^[47] **5-6**.^[58] Komplex **2** wurde über eine schon früher beschriebene Vorschrift dargestellt.^[35, 36] Die Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch sehr langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung in Benzol auf 5 °C erhalten werden. Der deuterierte Calcium-Komplex **1**-[D]₂ wurde entsprechend der Standardprozedur für **1** hergestellt, wobei PhSiH_3 durch PhSiD_3 ersetzt wurde.^[59]

Synthese von 3: Eine Lösung von **1** (164 mg, 0.15 mmol) und Myrcen (44 mg, 0.32 mmol) in 2 mL Benzol wurde für zwei Stunden gerührt. Diese Lösung wurde dann auf ein Drittel des Ausgangsvolumens eingeeengt und langsam auf 5 °C abgekühlt. Dabei konnte **3** in Form farbloser Kristalle erhalten werden. Ausbeute: 80 mg, 0.12 mmol, 39 %. Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{43}\text{H}_{66}\text{CaN}_2\text{O}$ ($M = 667.07$): C 77.42, H 9.97; gefunden C 76.98, H 9.88. ^1H NMR (500 MHz, [Toluol- d_8], 20 °C): $\delta = 1.05$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.2$ Hz, 3H, Me), 1.21 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 12H, *i*-Pr), 1.32 (br, 2H, CH_2), 1.33 (d, br, 12H, *i*-Pr), 1.40 (m, 4H, THF), 1.51 (s, 3H, Me) 1.65 (s, 6H, Me Rückgrat), 1.68 (s, 3H, Me), 1.89 (br, 1H, CH_2 allylisch), 2.20 (m, 2H, CH_2), 2.29 (br, 1H, CH_2 allylisch), 3.04 (q, $^3J(\text{H,H}) = 6.2$ Hz, 1H, CH allylisch), 3.21 (m, br, 4H, *i*-Pr), 3.76 (m, 4H, THF), 4.71 (s, 1H, H Rückgrat), 7.13 (m, 6H, H Aryl). ^{13}C NMR (75 MHz, [Toluol- d_8], 20 °C): $\delta = 15.5$ (Me allylisch), 17.8 (Me), 24.5 (Me Rückgrat), 24.8 (*i*-Pr), 25.0 (*i*-Pr), 25.5 (THF), 25.9 (Me), 28.4 (*i*-Pr), 30.5 (CH_2), 39.0 (CH_2), 55.2 (CH_2 allylisch), 69.6 (CH allylisch), 70.3 (THF), 93.7 (Rückgrat), 123.9 (Aryl), 124.7 (Aryl), 126.3 (CH), 129.8 ($=\text{CMe}_2$), 141.8 (Aryl), 147.0 (Aryl), 160.3 (C allylisch), 165.7 (Rückgrat).

Synthese von 7:^[46] In THF reagierte **6** direkt mit DPE zu **7**. Kristalle von **7** konnten durch Zugabe von DPE (18 mg, 0.10 mmol) zu einer Suspension von **6** (25 mg, 0.10 mmol) in Benzol- d_6 erhalten werden. Anschließendes Erhitzen der Probe auf 50 °C für 72 Stunden führte zur Präzipitation von großen, tiefroten Kristallen. Ausbeute: 24 mg 0.056 mmol, 56 %. Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{KNSi}$

($M = 425.72$): C 73.35, H 7.58; gefunden C 73.55, H 7.32. ^1H NMR (300 MHz, $[\text{THF}-d_8]$, 20 °C): $\delta = -0.12$ (s, 9H, SiMe_3), 2.52 (s, 6H, NMe_2), 2.80 (dd, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.3, 14.6$ Hz, 1H, CH_2), 3.10 (dd, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.3, 14.6$ Hz, 1H, CH_2), 4.17 (t, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.3$ Hz, 1H, CH), 5.70 (m, 2H Aryl), 6.56 (m, 4H, Aryl), 6.87 (m, 1H, Aryl), 6.94 (m, 4H, Aryl), 7.26 (m, 1H, Aryl), 7.32 (m, 3H, Aryl). ^{13}C NMR (75 MHz, $[\text{THF}-d_8]$, 20 °C): $\delta = 0.0$ (SiMe_3), 29.4 (CH_2), 35.9 (CHSiMe_3), 47.1 (NMe_2), 84.8 (Ph_2CK), 109.5 (Aryl), 118.9 (Aryl), 120.9 (Aryl), 124.5 (Aryl), 125.7 (Aryl), 129.7 (Aryl), 130.4 (Aryl), 130.4 (Aryl), 130.8 (Aryl), 147.5 (Aryl), 155.3 (Aryl).

Synthese von KPh_2Me :^[46] DPE (2.07 g, 11.5 mmol) wurde zu einer Suspension von KH (2.30 g, 57 mmol) in 20 mL THF gegeben. Die Suspension verfärbte sich zuerst blau. Nachdem sie 20 Minuten bei 65 °C gerührt wurde, änderte sich die Farbe zu tiefrot. Die Suspension wurde für 5 Stunden bei 65 °C gerührt und anschließend der Überschuss an KH abfiltriert. Der Rückstand wurde mit THF extrahiert, bis das THF farblos verblieb. Die Lösungen wurden vereinigt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Dabei blieb das Produkt als tiefrotes Pulver in quantitativer Ausbeute zurück. Ausbeute: $\text{KPh}_2\text{Me}(\text{THF})_{0.2}$ (2.68 g, 11.5 mmol, quantitativ). Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{K}(\text{THF})_{0.2}$ ($M = 234.77$): C 75.72, H 6.27; gefunden C 76.11, H 6.58. ^1H NMR (300 MHz, $[\text{Benzol}-d_6/\text{THF}-d_8 = 9/1]$, 20 °C): $\delta = 1.53$ (m, 1H, THF), 2.18 (s, 3H, Me), 3.61 (m, 1H, THF), 6.16 (t, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.8$ Hz, 2H, Aryl), 7.00 (dd, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.8, 8.7$ Hz, 4H, Aryl), 7.13 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 8.7$ Hz, 4H, Aryl). ^{13}C NMR (75 MHz, $[\text{Benzol}-d_6/\text{THF}-d_8 = 9/1]$, 20 °C): $\delta = 18.8$ (Me), 24.2 (THF), 66.7 (THF), 75.3 ($\text{C}_{\text{quartär}}$), 108.1 (Aryl), 116.1 (Aryl), 145.0 (Aryl).

Deprotonierung von Ph_2CHMe durch KH: Ph_2CHMe (20 mg, 0.11 mmol) wurde zu einer Suspension von KH (10 mg, 0.25 mmol) in 0.6 mL $\text{THF}-d_8$ in einem J. Young-NMR-Röhrchen gegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf 60 °C erhitzt und der Fortschritt der Reaktion mittels ^1H NMR-Spektroskopie untersucht. Nach etwa einer Stunde bei 60 °C war eine deutliche Rotfärbung erkennbar. Nach 130 Stunden bei 60 °C hatte sich 85 % des eingesetzten Ph_2CHMe in Ph_2CKMe umgesetzt (ermittelt aus ^1H NMR-Daten). Daneben ist deutlich ein Signal von H_2 in $\text{THF}-d_8$ sichtbar (4.56 ppm).

Allgemeine Durchführung der Hydrogenierungsversuche und der Produktanalyse: Ein typischer Hydrogenierungsversuch wurde wie folgt durchgeführt: Ein 45 mL

Autoklav aus rostfreiem Edelstahl, ausgestattet mit einem Magnetrührer, wurde an einen Argon/Vakuum-Verteiler und eine Wasserstoff-Druckgasflasche angeschlossen. Der Autoklav wurde auf Dichtigkeit getestet und dann im Hochvakuum ausgeheizt. Anschließend wurde eine Mischung aus 1.39 mmol des Alkens in 0.60 mL Lösungsmittel und Additiven wie HMPA über eine Spritze eingeleitet und der Autoklav für 15 Minuten mit Wasserstoff begast (10 bar), um die Sättigung der Reaktionsmischung mit Wasserstoff zu gewährleisten. Der Druck wurde dann wieder abgelassen und eine Lösung des Katalysators eingespritzt. Der Autoklav wurde erneut mit Wasserstoff begast und auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt. Nach gegebener Zeit wurde der Druck abgelassen und eine Probe der Reaktion mittels einer Spritze entnommen. Die Produktzusammensetzung wurde über ^1H NMR-Spektroskopie und GC-MS analysiert. Die Hydrogenierungsexperimente bei atmosphärischem Wasserstoffdruck wurden in einem J. Young-NMR-Röhrchen durchgeführt.

Hydrogenierung von DPE

Ph_2CHCH_3 GC-MS (70 eV) m/z (%): 182 (40), 167 (100), 152 (19), 77 (6). ^1H NMR (300 MHz, [Benzol- d_6], 20 °C): δ = 1.46 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})$ = 7.2 Hz, 3H, CH_3), 3.94 (q, $^3\text{J}(\text{H,H})$ = 7.2 Hz, 1H, CH), 7.03-7.13 (m, 10H, Aryl).

$\text{Ph}_2\text{MeCCH}_2\text{CHPh}_2$ GC-MS (70 eV) m/z (%): 362 (4), 195 (10), 181 (100), 165 (19), 163 (19), 152 (6), 103 (14), 91 (5), 77 (5). ^1H NMR (300 MHz, [Benzol- d_6], 20 °C): δ = 1.36 (s, 3H, Me), 3.02 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})$ = 6.0 Hz, 2H, CH_2), 3.82 (t, $^3\text{J}(\text{H,H})$ = 6.0 Hz, 1H, CH), 6.98-7.32 (m, 20H, Aryl).

Hydrogenierung von Styrol:

PhCH_2CH_3 GC-MS (70 eV) m/z (%): 106 (36), 91 (100), 77 (9), 65 (9), 51 (8). ^1H NMR (300 MHz, [Benzol- d_6], 20 °C): δ = 1.08 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})$ = 7.9 Hz, 3H, CH_3), 2.45 (q, $^3\text{J}(\text{H,H})$ = 7.9 Hz, 2H, CH_2), 7.02-7.20 (m, 5H, Aryl).

1-Methyl-3-phenylindan: (beide Isomere zeigen identische GC-MS-Spektren) GC-MS (70 eV) m/z (%): 208 (100), 193 (65), 178 (41), 165 (20), 152 (8), 130 (87), 115 (48), 105 (20), 91 (26), 77 (9). ^1H NMR (300 MHz, [CDCl_3], 20 °C) Hauptisomer *trans*-1-Methyl-3-phenylindan: δ = 1.38 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})$ = 7.4 Hz, 3H, Me), 2.13-2.35 (m, 2H, CH_2), 3.38 (m, 1H, CHMe), 4.43 (m, 1H, CHPh), 7.01 (m, 1H, Aryl), 7.10-7.35 (m, 8H, Aryl); Nebenisomer *cis*-1-Methyl-3-phenylindan δ = 1.29 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})$ = 7.7 Hz, 3H, Me), 1.63

(m, 1H, CH₂), 2.71 (m, 1H, CH₂), 3.20 (m, 1H, CHMe), 4.22 (m, 1H, CHPh), 6.88 (m, 1H, Aryl), 7.20-7.35 (m, 8H, Aryl).

Hydrogenierung von α -Me-Styrol:

PhMe₂CH GC-MS (70 eV) m/z (%): 120 (30), 105 (100), 91 (6), 79 (13) 77 (14).
¹H NMR (300 MHz, [Benzol-*d*₆], 20 °C): δ = 1.49 (d, ³J(H,H)= 6.9 Hz, 6H, Me), 2.72 (sept, ³J(H,H)= 6.9 Hz, 1H, CH), 7.06-7.20 (m, 5H, Aryl).

Hydrogenierung von Cyclohexadien:

Cyclohexen, C₆H₁₀ GC-MS (70 eV) m/z (%): 82 (46), 67 (100), 54 (57), 41 (21) 39 (21). ¹H NMR (300 MHz, [Benzol-*d*₆], 20 °C): δ = 1.55 (m, 4H, CH₂), 1.95 (m, 4H, CH₂), 5.72 (m, 2H, CH).

Spuren dimerer Nebenprodukte konnten gefunden werden:

C₁₂H₁₈ GC-MS (70 eV) m/z (%): 162 (18), 134, (10), 120 (8), 108 (13), 94 (15), 81 (100), 67 (8), 53 (15), 41 (15), 39 (14).

Hydrogenierung von 1-Phenylcyclohexen:

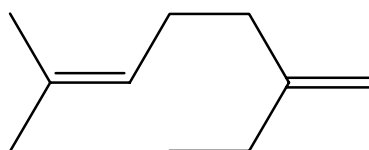
1-Phenyl-cyclohexan GC-MS (70 eV) m/z (%): 160 (86), 131 (86), 115 (23), 104 (100), 91 (55), 78 (9). ¹H NMR (300 MHz, [Benzol-*d*₆], 20 °C): δ = 1.39-1.09 (m, 5H, CH₂), 1.64 (m, 1H, CH₂), 1.72 (m, 2H, CH₂), 1.82 (m, 2H, CH₂), 2.37 (m, 1H, α -Me), 7.13-7.08 (m, 3H, Aryl), 7.08-7.13 (m, 2H, Aryl).

Spuren dimerer Nebenprodukte konnten gefunden werden:

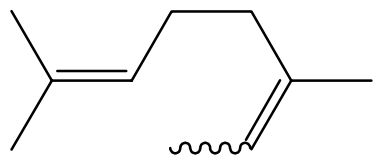
C₂₄H₃₀ GC-MS (70 eV) m/z (%): 318 (99), 171 (22), 157 (100), 143 (12), 129 (20), 117 (49), 104 (46), 91 (99), 81 (13), 78 (10), 67 (9).

Hydrogenierung von Myrcen:

Die Bildung von drei Isomeren im Verhältnis 42:12:46 konnte beobachtet werden.



Isomer 1: 42 % GC-MS (70 eV) m/z (%): 138 (<1), 123 (2), 109 (20), 95 (44), 69 (100), 53 (8), 41 (48).



Isomer 2: 12 % GC-MS (70 eV) m/z (%): 138 (3), 123 (10), 95 (30), 69 (100), 53 (8), 41 (49).

Isomer 3: 46 % GC-MS (70 eV) m/z (%): 138 (4), 123 (16), 95 (35), 69 (100), 53 (8), 41 (49).

Kristallstrukturanalyse von 2: Alle H-Atome wurden auf berechnete, ideale Positionen gesetzt.

Kristallstrukturanalyse von 3: Die H-Atome, mit Ausnahme der allylischen H-Atome, wurden auf berechnete, ideale Positionen gesetzt. Die allylischen H-Atome konnten in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und isotrop verfeinert werden.

Kristallstrukturanalyse von 7: Beschrieben in der Doktorarbeit Frank Buch.^[46, 60]

Die Kristalldaten der Komplexe sind in Tabelle 4-5 angegeben.

Tabelle 4-5: Kristallstrukturdaten der Verbindungen.

Verbindung	2	3
Formel	C ₄₇ H ₆₂ CaN ₂ O	C ₄₃ H ₆₆ CaN ₂ O
<i>M</i>	711.09	667.07
Größe (mm ³)	0.2 x 0.3 x 0.2	0.3 x 0.4 x 0.5
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	9.7860(4)	23.0111(10)
<i>b</i> (Å)	17.0202(7)	10.3292(2)
<i>c</i> (Å)	25.8088(11)	17.5142(7)
α	90	90
β	99.143(2)°	102.986(2)
γ	90	90
<i>V</i> (Å ³)	4244.1(3)	4056.4(3)
<i>Z</i>	4	4
ρ (g.cm ⁻³)	1.113	1.092
μ (MoK α) (mm ⁻¹)	0.183	0.187
<i>T</i> (°C)	−70	−70
θ (max)	25.4	26.5
Refl. total, unabhängig	80543, 7756	95570 ,8345
<i>R</i> _{int}	0.043	0.054
Gef. Refl.(<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	6374	6789
Parameter	479	464
<i>R</i> ₁	0.0499	0.0460
<i>wR</i> ₂	0.1418	0.1272
GOF	1.03	1.04
min/max Rest e-Dichte (e.Å ⁻³)	−0.52/0.67	−0.48/0.51

4.9 Literaturangaben

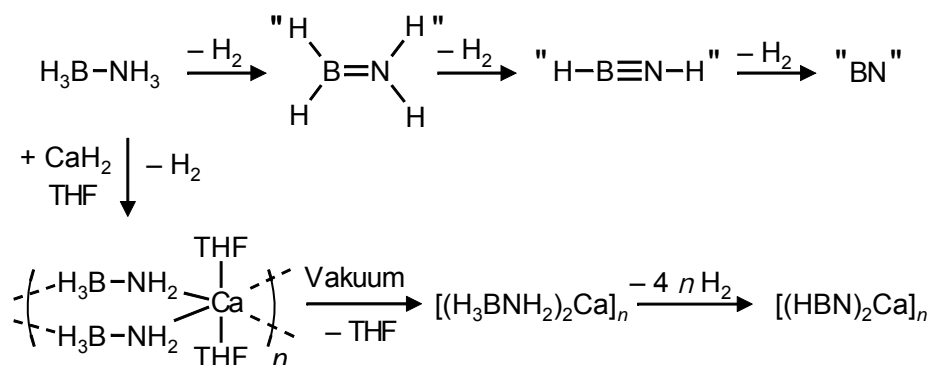
- [1] P. Sabatier, *La Catalyse en Chimie Organique*, Béranger, Paris, **1913**.
- [2] M. J. Nye, *Chem. World* **2004**, *1*, 46.
- [3] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)* **1966**, 1711.
- [4] J. G. de Vries, C. J. Elsevier, *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [5] W. S. Knowles, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 3.
- [6] M. Schlaf, *Dalton Trans.* **2006**, 4645.
- [7] R. M. Bullock, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2366.
- [8] Y. Blum, D. Czarkie, Y. Rahamin, Y. Shvo, *Organometallics* **1985**, *4*, 1459.
- [9] Y. Shvo, D. Czarkie, Y. Rahamin, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7400.
- [10] C. P. Casey, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5816.
- [11] R. M. Bullock, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7504.
- [12] E. J. Lyon, S. Shima, G. Buurman, S. Chowdhuri, A. Batschauer, K. Steinbach, R. K. Thauer, *Eur. J. Biochem.* **2004**, *271*, 195.
- [13] C. Zirmgibl, R. Hedderich, R. K. Thauer, *FEBS Lett.* **1990**, *261*, 112.
- [14] M. Korbas, S. Vogt, W. Meyer-Klaucke, E. Bill, E. J. Lyon, R. K. Thauer, S. Shima, *J. Biol. Chem.* **2006**, *281*, 30804.
- [15] A. Berkessel, T. J. S. Schubert, T. N. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *124*, 8693.
- [16] G. C. Welch, R. R. San Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124.
- [17] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, B. Guy, *Science* **2007**, *316*, 439.
- [18] A. L. Kenward, W. E. Piers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 38.
- [19] V. Sumerin, F. Schulz, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, B. Rieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6001.
- [20] A. Berkessel, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2001**, *5*, 486.
- [21] G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880.
- [22] P. A. Chase, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7433.
- [23] D. Holschumacher, T. Bannenberg, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7428.
- [24] M. Ullrich, A. J. Lough, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 52.
- [25] P. Spies, G. Erker, G. Kehr, K. Bergander, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2007**, 5072.
- [26] D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 3129.
- [27] P. A. Chase, G. C. Welch, T. Jurca, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8050.
- [28] P. Spies, S. Schwendemann, S. Lange, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7543.
- [29] H. Wang, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Commun.* **2008**, 5966.
- [30] P. A. Chase, T. Jurca, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2008**, 1701.
- [31] M. W. Haenel, J. Narangerel, U.-B. Richter, A. Rufinska, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *45*, 1061.
- [32] L. H. Slaugh, *Tetrahedron* **1966**, *22*, 1741.
- [33] L. H. Slaugh, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 108.
- [34] S. Harder, J. Brettar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3474.
- [35] J. Spielmann, *Diplomarbeit*, Universität Duisburg-Essen (Essen), **2006**.
- [36] J. Spielmann, S. Harder, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8928.
- [37] W. J. Evans, S. C. Engerer, P. A. Piliero, A. L. Wayda, *J.C.S. Chem. Comm.* **1979**, 1007.

- [38] G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8111.
- [39] E. C. Ashby, R. G. Beach, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 2486.
- [40] P. A. A. Klusener, L. Brandsma, H. D. Verkruijsse, P. von Ragué Schleyer, T. Friedl, R. Pi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 465.
- [41] R. Pi, T. Friedl, P. von Ragué Schleyer, P. A. A. Klusener, L. Brandsma, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4299.
- [42] E. R. Burkhardt, C. P. Suddon, J. Brüning, D. F. Rouda, Patent WO 0071552 (A1), **2000**.
- [43] E. Kaufmann, S. Sieber, P. von Ragué Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 121.
- [44] E. Buncel, B. Menon, *Can. J. Chem.* **1976**, *54*, 3949.
- [45] E. Buncel, B. Menon, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4457.
- [46] F. Buch, *Doktorarbeit* **2008**.
- [47] S. Harder, F. Feil, A. Weeber, *Organometallics* **2001**, *20*, 1044.
- [48] S. Harder, F. Feil, K. Knoll, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4261.
- [49] S. Harder, *Macromolecules* **2003**, *36*, 346.
- [50] S. Harder, F. Feil, *Organometallics* **2002**, *21*, 2268.
- [51] A. R. Taylor, G. W. Keen, E. J. Eisenbraun, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3477.
- [52] F. Buch, J. Brettar, S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *118*, 2807.
- [53] G. Zeng, S. Li, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3361.
- [54] Y. Guo, S. Li, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6212.
- [55] T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, T. Soós, I. Pápai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2435.
- [56] T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2029.
- [57] T. A. Rokob, A. Hamza, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10701.
- [58] F. Feil, S. Harder, *Organometallics* **2001**, *20*, 4616.
- [59] A. E. Finholt, A. C. Bond, K. E. Wilzback, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2692.
- [60] J. Spielmann, F. Buch, S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9434.

5 Calciumamidoboran-Wasserstoffspeichermaterialien: Kristallstrukturen von Zerfallsprodukten

5.1 Einleitung

Die Speicherung von molekularem Wasserstoff, vor allem in mobilen Systemen, ist eine der Hürden auf dem Weg zu einer Wasserstoff-basierten Energiewirtschaft.^[1-4] Von den vielen Ansätzen dieses Problem zu lösen,^[5, 6] ist eine vielversprechende Methode die chemische Speicherung von H₂ in Ammoniaboran (NH₃BH₃).^[7-10] Dieses kleine Molekül besitzt einen Wasserstoffanteil von 19.6 Gew.-% und weist eine Wasserstoffdichte auf, die sogar die von flüssigem Wasserstoff übersteigt. Ammoniaboran besitzt protische und hydridische Wasserstoffatome und ist in der Lage H₂ durch die Kombination dieser beiden Funktionalitäten freizusetzen. Das führt bei vollständiger Abgabe von H₂ zur Bildung von keramischem Bornitrid (BN) (Schema 5-1).



Schema 5-1: Dehydrogenierung von Ammoniaboran und des Calciumamidoboran-Komplexes [Ca(NH₂BH₃)₂(THF)₂]_n.

Dieser Prozess ist das Thema umfangreicher theoretischer^[11-14] und thermodynamischer^[15-18] Betrachtungen. Während die thermische Dehydrogenierung typischerweise eine Vielzahl unterschiedlicher Intermediate produziert, scheinen Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen selektiver zu sein.^[19, 20]

Vor kurzem wurde das Potential einiger Amidoboran-Verbindungen von frühen Hauptgruppenmetallen als Wasserstoffspeichermaterialien mit hoher Kapazität erkannt. Dabei handelt es sich um die Alkalimetall-Verbindungen LiNH_2BH_3 und NaNH_2BH_3 ^[21] und die Calcium-Verbindung $\text{Ca}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$.^[22, 23] Diese salzartigen Amidoborane zeigen eine Reihe von Vorteilen gegenüber NH_3BH_3 :

- i) Für die Wasserstofffreisetzung wurden niedrigere Temperaturen gemessen (90 °C für die Lithium- und die Natrium-Verbindung und 120-170 °C für die Calcium-Verbindung).
- ii) Der freigesetzte Wasserstoff ist nicht mit dem unerwünschten Nebenprodukt Borazin verunreinigt.
- iii) Die Wasserstofffreisetzung erfolgt ohne Induktionsperiode.
- iv) Bei der Freisetzung wird keine Schaumbildung beobachtet. Dies ist ein generelles Problem in der technischen Anwendung von Ammoniboranden.
- v) Der Dehydrogenierungsprozess der Amidoboran-Verbindungen ist weniger exotherm (-5.0 bis $+3.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[21-23] als der von NH_3BH_3 (-22 bis $-28 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).^[16, 18, 24]

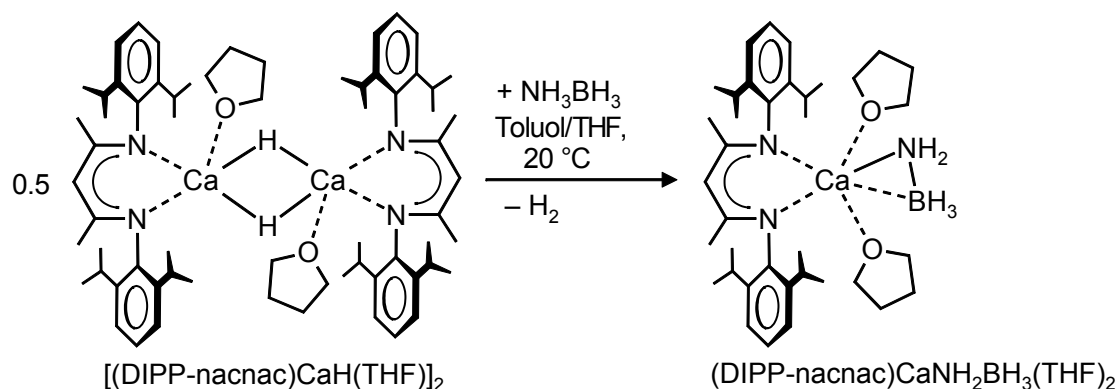
Der letzte Punkt könnte die Suche nach geeigneten Regenerationsrouten deutlich vereinfachen. Günstige Regenerationsrouten sind eine Grundvoraussetzung für den praktischen Einsatz eines Wasserstoffspeichermaterials.

Metallamidoboran-Komplexe der Gruppe 1 und 2 sind leicht zugänglich. Der Calcium-Komplex kann zum Beispiel durch Reaktion von NH_3BH_3 mit CaH_2 in einer Festphasenreaktion^[23] oder in THF-Lösung^[22] dargestellt werden (Schema 5-1). Die Kristallisation der Verbindung aus der THF-Lösung ergab das Koordinationspolymer $[\text{Ca}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2(\text{THF})_2]_n$, aus welchem das THF im Vakuum entfernt werden konnte. Während die Vorstufe gut definiert ist, konnte das Zerfallsprodukt nach der Wasserstofffreisetzung nur durch eine Elementaranalyse als $\text{CaN}_2\text{B}_2\text{H}_2\text{C}_{0.2}$ charakterisiert werden.^[22] Das Endprodukt könnte formal als $[\text{Ca}(\text{NBH})_2]$ -Komplex betrachtet werden, der mit etwas Calciumcarbid verunreinigt ist. Das Fehlen von Kristallinität verhindert jedoch die strukturelle Analyse und lässt nur Spekulationen zu. Zum Beispiel könnte sich ein polymeres Netzwerk aus dreifach deprotoniertem Borazin

$\text{Ca}_3[(\text{HB})_3\text{N}_3^{3-}]_2$ gebildet haben. Analogerweise liefert der Zerfall der Lithium- oder Natriumamidoboran-Verbindungen (LiNH_2BH_3 und NaNH_2BH_3) amorphes Material (LiNBH und NaNBH), das nicht strukturell charakterisiert werden konnte, möglicherweise aber ebenfalls aus Polyborazin-artigen Produkten besteht. Ein dreifach lithiiertes Borazin konnte vor kurzem synthetisiert werden.^[25] Die Bildung deprotonierter Borazine würde auch die Abwesenheit von Borazin im freigesetzten Wasserstoff erklären.

Da Schwierigkeiten bei der Charakterisierung von Intermediaten ein generelles Problem in der Festkörperchemie sind, sollte diese interessante Reaktion unter homogenen Bedingungen mit Hilfe eines Modellsystems untersucht werden. Dies wird durch den ersten löslichen Calciumhydrid-Komplex $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaH}(\text{THF})]_2$ ermöglicht,^[26] mit dem die Reaktivität von Calciumhydrid auf molekularer Ebene untersucht werden kann (Schema 5-2).^[27] Dabei kommt dem sterisch anspruchsvollen β -Diketiminat-Liganden (DIPP-nacnac) eine entscheidende Bedeutung zu: Er verhindert Ligandenaustauschreaktionen und die Bildung homoleptischer Spezies wie $(\text{DIPP-nacnac})_2\text{Ca}$ und polymeren, unlöslichen Verbindungen der Form $(\text{CaR}_2)_n$.

5.2 Synthese und Struktur eines löslichen Calciumamidoboran-Modellsystems



Schema 5-2: Bildung von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2\text{BH}_3(\text{THF})_2$.

Die Umsetzung von $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaH}(\text{THF})]_2$ mit NH_3BH_3 in Toluol/THF (Schema 5-2) ergab in einer sauberen Reaktion den Calciumamidoboran-Komplex $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2\text{BH}_3(\text{THF})_2$, welcher als monomere Verbindung kristallisierte (Abbildung 5-1). Der sterisch anspruchsvolle β -Diketiminat-Ligand ist hier anscheinend in der Lage die Bildung von Koordinationspolymeren mit verbrückenden NH_2BH_3^- -Anionen zu verhindern. Das Amidoboran-Ion ist „side-on“ an Calcium koordiniert und die NH- und BH-Protonen liegen im Gegensatz zu NH_3BH_3 ^[28] in einer ekliptischen Konformation vor. Der Grund für diese Konformation könnte ein kurzer Kontakt zwischen Calcium und einem hydridischen BH-Wasserstoffatom sein (2.40(2) Å; H-Atom gefunden und verfeinert). Die Ca–N- (2.399(2) Å) und Ca \cdots B-Kontakte (2.867(4) Å) sind deutlich länger als die in $[\text{Ca}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2(\text{THF})_2]_n$ (durchschnittlich Ca–N 2.216(7) bzw. Ca \cdots B 2.589(12) Å).^[22] Die kürzeren Kontakte resultieren entweder aus der „side-on“-Koordination des Amidoboran-Anions oder aus der Anwesenheit des sterisch anspruchsvollen DIPP-nacnac-Liganden.

Der Komplex $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2\text{BH}_3(\text{THF})_2$ kann leicht eines oder beide koordinierten THF-Moleküle abgeben. Dadurch konnten Kristalle des mono-THF-Komplexes erhalten werden. Von diesem Komplex kann man annehmen, dass er eine dimere Struktur mit verbrückenden Amidoboran-Anionen zwischen den zwei benachbarten Calcium-Ionen besitzt, ähnlich wie es in $[\text{Ca}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2(\text{THF})_2]_n$ der Fall ist (Schema 5-1). Eine Kristallstrukturbestimmung war jedoch auf Grund von schlechter Kristallqualität nicht möglich.

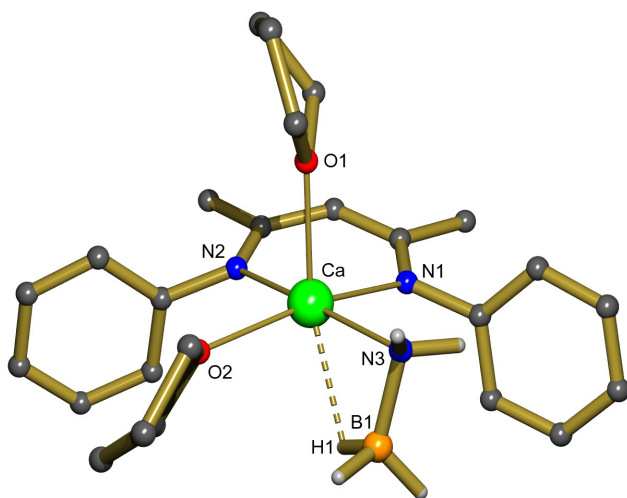


Abbildung 5-1: Kristallstruktur von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2\text{BH}_3(\text{THF})_2$. Nur die H-Atome an der B–N-Einheit sind dargestellt. Die anderen H-Atome und die *i*-Pr Gruppen des DIPP-nacnac-Liganden werden zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

5.3 Thermischer Zerfall des löslichen Modellsystems

5.3.1 Isolation und Charakterisierung eines kristallinen Zerfallsproduktes

Die Anwesenheit des koordinierenden Lösungsmittels THF beeinflusst deutlich den Dehydrogenierungsprozess in $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2\text{BH}_3(\text{THF})_2$. In THF gelöst eliminiert die Verbindung keinen Wasserstoff und ist sogar in siedendem THF (65 °C) stabil. In einer Benzollösung wird Wasserstoff jedoch schon bei sehr niedrigen Temperaturen (20 °C) eliminiert. Durch Beobachtung dieses Vorgangs durch ^1H und ^{11}B NMR-Spektroskopie erkennt man, dass der Prozess bei leicht erhöhter Temperatur (40 °C) nach 16 Stunden vollständig ist (H_2 konnte im ^1H NMR-Spektrum der Zerfallsreaktion durch ein Signal bei 4.45 ppm nachgewiesen werden). Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass freie Koordinationsstellen am Calcium für die Wasserstofffreisetzung wichtig sind. Wahrscheinlich ist der Prozess nicht intramolekular, sondern, ähnlich wie bei der Dehydrogenierung von Ammoniaboran beobachtet, intermolekular.^[9, 20] Bei niedrigen THF-Konzentrationen ist die Abspaltung von koordinierten THF-Molekülen und eine Dimerisierung der Calciumamidoboran-Komplexe möglich. Dies erleichtert eine intermolekulare Dehydrogenierung.

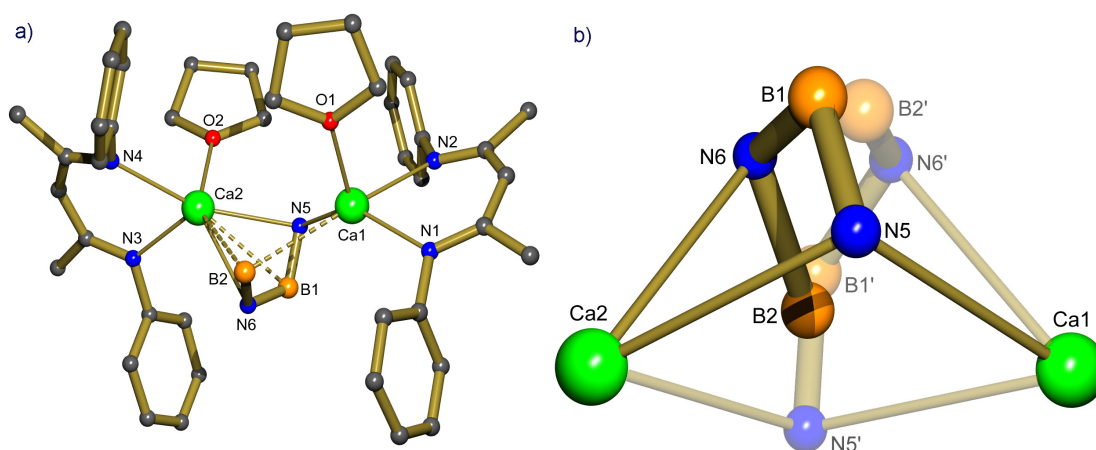
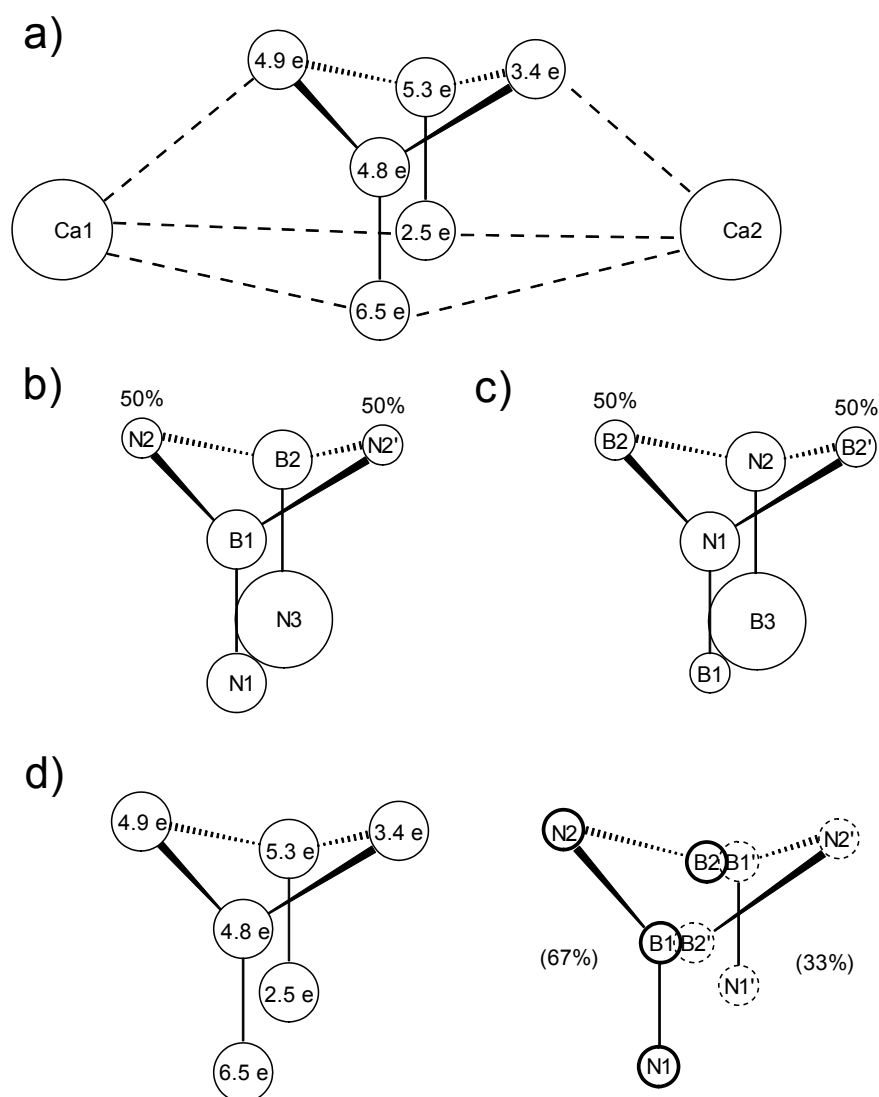


Abbildung 5-2: a) Kristallstruktur von $[\{(\text{DIPP-nacnac})\text{Ca}(\text{THF})\}_2\{\text{HN-BH-NH-BH}_3\}]$. Die Wasserstoffatome am B-N-B-N-Fragment konnten auf Grund von Fehlordnung nicht eindeutig lokalisiert werden. Die *i*-Pr-Gruppen der DIPP-nacnac-Liganden werden aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt. b) Die Teilstruktur von $[\{(\text{DIPP-nacnac})\text{Ca}(\text{THF})\}_2\{\text{HN-BH-NH-BH}_3\}]$ zeigt das Fehlordnungsmodell der dianionischen B-N-B-N-Einheit (Besetzungsverhältnis: 67/33; das Fragment mit geringerer Besetzung N5'-B1'-N6'-B2' ist durchsichtig dargestellt).

Die Kristallisation der Dehydrogenierungsprodukte aus Hexan lieferte in 43 % Ausbeute farblose, gut definierte Einkristalle. Die Kristallstruktur zeigt einen dimeren Komplex, mit terminal gebundenen DIPP-nacnac- und THF-Liganden (Abbildung 5-2a). Bei der Kristallstrukturbestimmung der Verbindung traten jedoch einige Schwierigkeiten auf. Während die DIPP-nacnac-Liganden, die Calcium-Ionen und die THF-Moleküle in einem dimeren Strukturmodell direkt zugeordnet werden konnten, warf die Elektronendichte zwischen den Calcium-Ionen einige Fragen auf (Schema 5-3a).

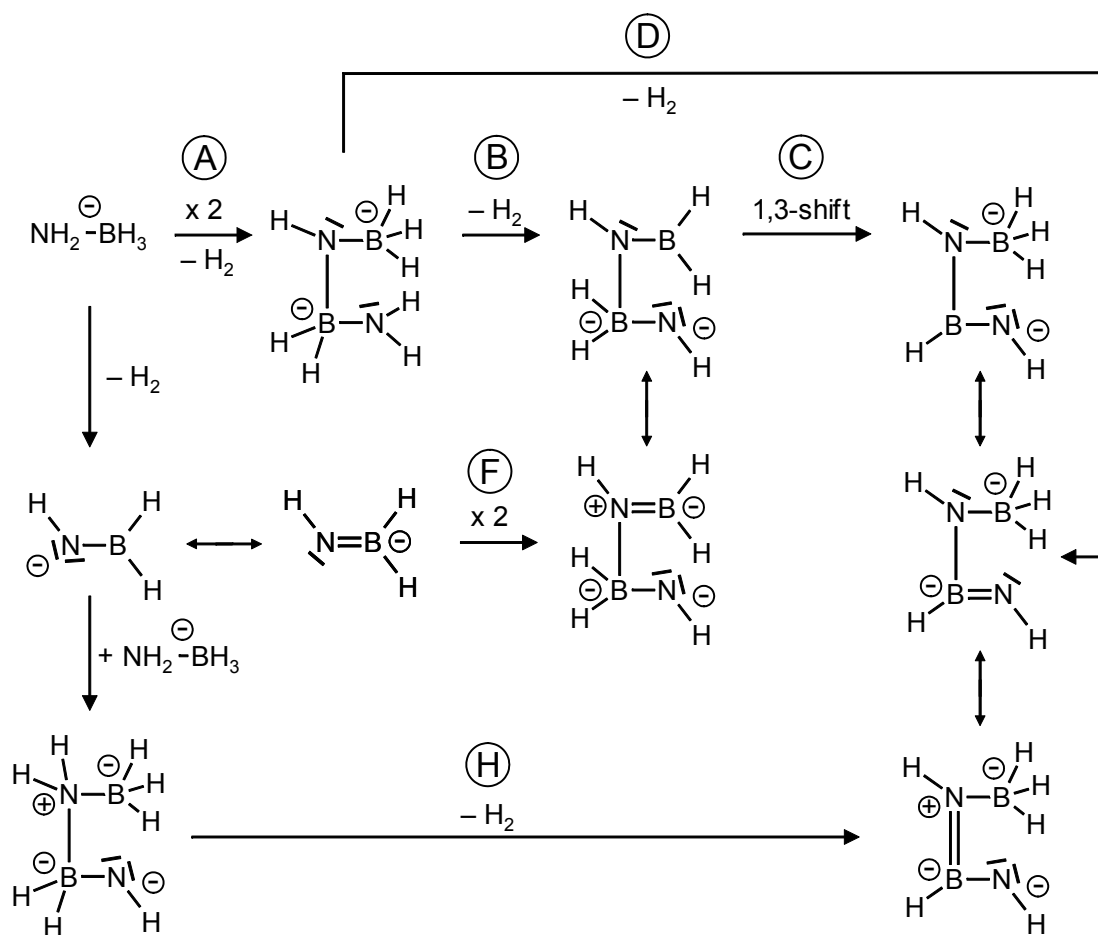
Zuerst wurde versucht das Zentrum der Verbindung durch eine N–B–N–B–N-Einheit mit fehlgeordnetem mittleren Stickstoffatom zu beschreiben (Schema 5-3b). Dabei zeigte die Verfeinerung, dass besonders die Position N3 mit zuviel Elektronendichte besetzt ist. Dies resultiert in viel zu großen, isotropen, thermischen Auslenkungsparametern (dargestellt durch die Größe der Kugeln in Schema 5-3b). Die Auslenkungsparameter von N1, B1 und B2 sind etwas zu groß; die für N2 und N2' sind zufriedenstellend. Als nächstes wurde versucht das Zentrum durch eine B–N–B–N–B-Einheit zu beschreiben, was ebenfalls zu viel zu großen Auslenkungsparametern an Position B3, leicht zu großen Parametern an N1 und N2 und akzeptablen Parametern an B2 und B2' führte (Schema 5-3c). Da die Elektronenverteilung auf eine fehlgeordnete Struktur mit unterschiedlicher Besetzung der Positionen hindeutete, wurde begonnen die Elektronendichte im Zentrum durch zwei verdrehte, zu 50 % besetzte, B–N–B–N-Ketten zu beschreiben. Nach der Verfeinerung wurde ein Modell mit einem Besetzungsverhältnis von 67/33 für die B–N–B–N-Einheiten ermittelt, in dem die isotropen Auslenkungsparameter akzeptabel waren (Schema 5-3d). Auch der *R*-Wert verkleinerte sich deutlich und die Strukturverfeinerung (ohne Restriktionen) war stabil. Dieses Fehlordnungsmodell stimmt auch mit der angenäherten C_2 -Symmetrie der dimeren Struktur überein. Auf Grund der Fehlordnung der zentralen (B–N–B–N)²⁻-Einheit konnten die Positionen der Wasserstoffatome nicht zweifelsfrei ermittelt werden. Daher wurden sie nicht in die finale Verfeinerung einbezogen. Die verfeinerte Kristallstruktur von $[(\text{DIPP-nacnac})\text{Ca}(\text{THF})_2\{\text{NH-BH-NH-BH}_3\}]$ ist in Abbildung 5-2a und das Fehlordnungsmodell der B–N–B–N-Einheit in Abbildung 5-2b dargestellt. Beide B–N–B–N-Einheiten zeigen kurze Kontakte des terminalen Stickstoffatoms N5 zu

beiden Calcium-Ionen (2.430(2) bis 2.589(5) Å). Das andere Stickstoffatom der B–N–B–N-Einheit ist an nur eines der Calcium-Ionen koordiniert: N6 an Ca1 (2.620(3) Å) und N6' zu Ca2 (2.555(4) Å). Die Abstände der Boratome zu Calcium sind ein wenig länger (Bereich: 2.752(12) bis 2.974(10) Å), aber vergleichbar mit denen in (DIPP-nacnac)CaNH₂BH₃(THF)₂ (2.867(4) Å).



Schema 5-3: a) Restelextronendichteverteilung in der Differenz-Fourier-Karte. b) Die Verfeinerung mit einem N–B–N–B–N-Modell gab übermäßig große Auslenkungsparameter für N3. c) Die Verfeinerung mit einem B–N–B–N–B-Modell ergibt ebenfalls übermäßig große Auslenkungsparameter für B3. d) Die Elektronendichte wird zufriedenstellend durch das Modell mit zwei fehlgeordneten B–N–B–N-Einheiten wiedergegeben. Die Besetzung der Positionen ist zu 66/33 verfeinert worden.

Da die Wasserstoffatome der verbrückenden Einheit durch die Fehlordnung nicht lokalisiert werden konnten, ist die Natur der B–N–B–N-Einheit fraglich. Sie zeigt eine eher lange terminale B2–N6-Bindung (1.593(6) Å), gefolgt von einer kurzen zentralen N6–B1-Bindung (1.451(6) Å) und einer noch etwas kürzeren terminalen B1–N5-Bindung. Diese Abfolge der Bindungslängen deutet auf ein $[\text{H}_3\text{B}-\text{NH}-\text{BH}-\text{NH}]^{2-}$ -Anion hin. Die lange B2–N6-Bindungslänge ist gut mit der im $\text{H}_3\text{B}-\text{NH}_2^-$ -Anion vergleichbar (1.581(4) Å), während die beiden kürzeren Bindungen mit den Bindungslängen in Borazin (1.436(2) Å)^[29] oder Bora-Amidinat-Ionen (1.42-1.48 Å)^[30-32] vergleichbar sind. Auch die B–N–B- (122.3(3)°) und N–B–N-Winkel (115.7(3)°) sind zu den Winkeln im Borazin ähnlich (122.9(1)° bzw. 117.1(1)°).



Schema 5-4: Verschiedene mögliche Routen zur Bildung der $[\text{NH}-\text{BH}-\text{NH}-\text{BH}_3]^{2-}$ -Einheit.

Die Bildung der dianionischen Spezies kann durch eine der in Schema 5-4 dargestellten Routen erklärt werden (die Calcium-Ionen sind dort nicht berücksichtigt). Die plausibelste Route ist eine intermolekulare, dehydrogenative Dimerisierung (Schritt A), gefolgt von einer Wasserstoffeliminierung (Schritt B). Die daraus entstehende Spezies besitzt benachbarte, formale, negative Ladungen und geht über eine 1,3-Hydrid-Verschiebung (Schritt C) in das vorgeschlagene Produkt über, für das mehrere Resonanzstrukturen existieren. Die A-B-C-Route vermeidet die Eliminierung benachbarter protischer und hydridischer Wasserstoffatome. In der Reaktionsfolge A-D wird die 1,3-Hydrid-Verschiebung umgangen, allerdings werden hierbei benachbarte Wasserstoffatome eliminiert. Andere mögliche, jedoch weniger wahrscheinliche Routen starten mit einer intramolekularen Abspaltung von Wasserstoff aus dem NH_2BH_3^- -Anion und ergeben zunächst $\text{HN}=\text{BH}_2^-$ -Spezies (Schritt E). Diese können dann entweder dimerisieren (Schritt F) oder mit einem NH_2BH_3^- -Anion reagieren (Schritt G). Bis jetzt ist unklar, ob und welche Rolle das Metall bei der Dehydrogenierung von Metallamidoboran-Komplexen spielt.

Die vorgeschlagene Struktur der verbrückenden Einheit wird auch durch NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt. Das ^{11}B NMR-Spektrum (Abbildung 5-3a) zeigt ein, für eine BH_3 -Gruppe charakteristisches, 1:3:3:1 Quartett bei $\delta = -22.8$ ppm ($^1\text{J}(\text{B},\text{H}) = 83.3$ Hz). Die BH-Gruppe konnte jedoch selbst bei unterschiedlichen Temperaturen, wahrscheinlich auf Grund des starken Quadrupolmoments des ^{11}B Kerns, im ^{11}B NMR-Spektrum nicht nachgewiesen werden. Im ^1H NMR-Spektrum konnte die BH-Gruppe jedoch als breites Signal bei $\delta = 3.74$ ppm beobachtet werden, welches bei einer ^{11}B -Entkopplung der NMR-Signale deutlich aufschärft (Abbildung 5-3b). Das $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR-Spektrum zeigt ein Dublett der BH_3 -Gruppe durch Kopplung mit einem NH-Proton ($\delta = 3.74$ ppm, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 4.4$ Hz). Zwei breite Singulets bei $\delta = 1.70$ und 2.84 ppm können den NH-Gruppen zugeordnet werden. Sie zeigen im 2D $^1\text{H}, ^1\text{H}$ COSY $\{^{11}\text{B}\}$ NMR-Spektrum schwache Kopplungssignale zu den Signalen der BH- und der BH_3 -Gruppe (Abbildung 5-3c und d).

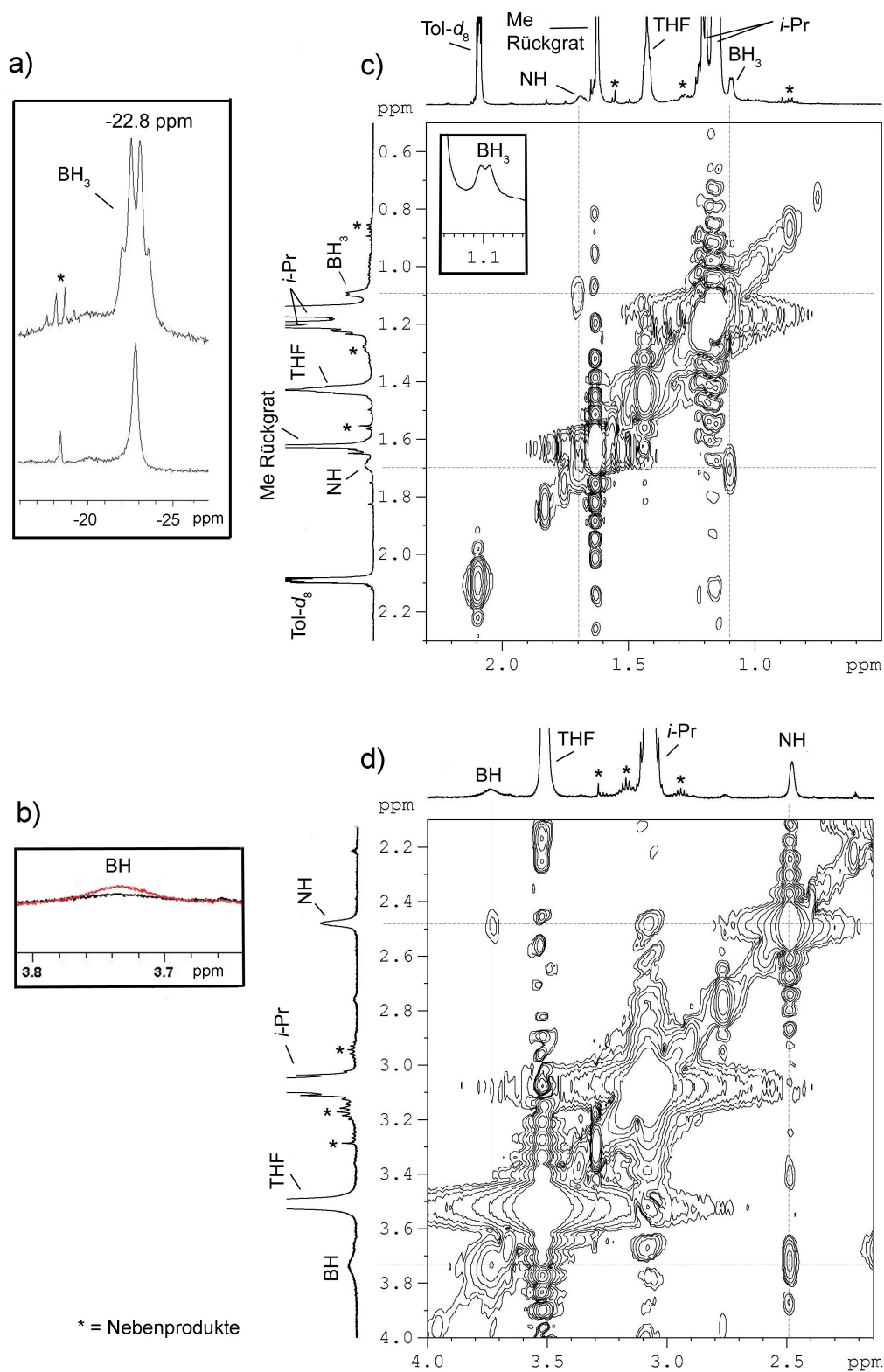
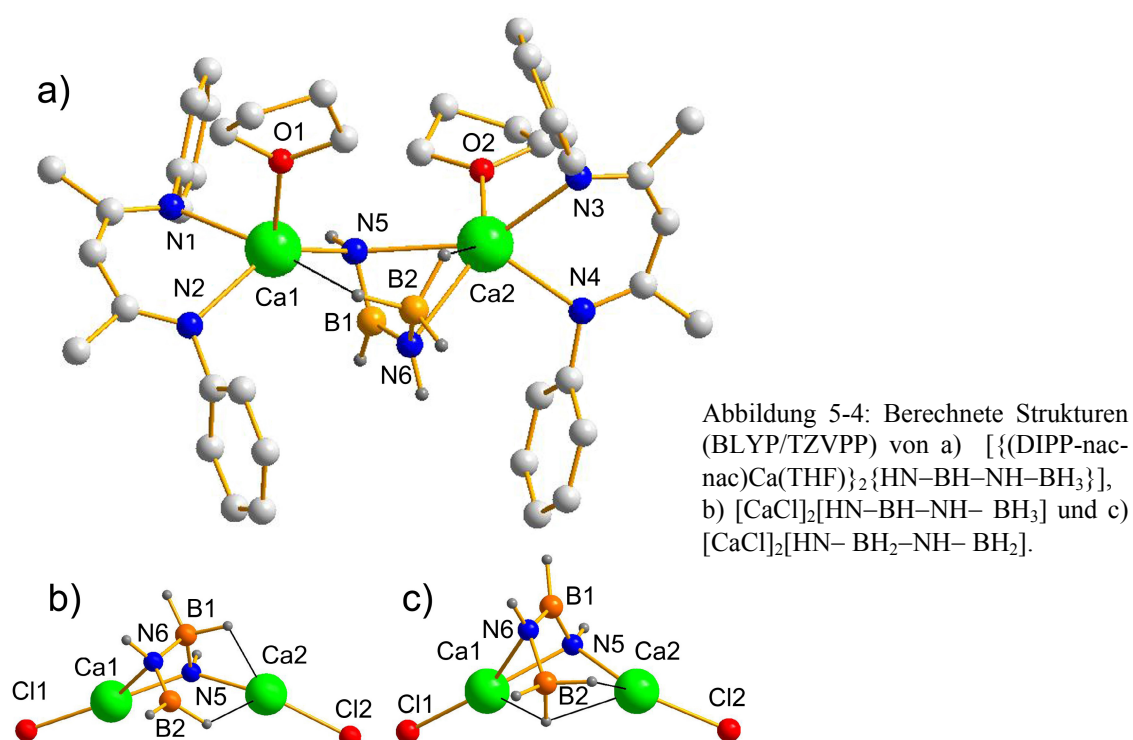


Abbildung 5-3: NMR-Spektren von $[(\text{DIPP-nacnac})\text{Ca}(\text{THF})_2\{\text{NH-BH-NH-BH}_3\}]$ (Toluol- d_8 , 20°C , GARP entkoppelt) a) $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (160 MHz). b) Aufschärfen des BH-Signals im ^1H NMR-Spektrum bei einer ^{11}B -Entkopplung (500 MHz). Überlagerung zweier Spektren: ^{11}B -gekoppelt = schwarz, ^{11}B -entkoppelt = rot. c) und d) Ausschnitte aus dem 2D $^1\text{H}, ^1\text{H}$ COSY $\{^{11}\text{B}\}$ NMR-Spektrum (500 MHz, Entkopplerfrequenz auf BH_3 -Signal bei $\delta = -22.8$ ppm eingestellt).

5.3.2 Theoretische Rechnungen zum kristallinen Zerfallsprodukt

Weitere Hinweise auf die Natur der verbrückenden Einheit stammen aus theoretischen Rechnungen. Die Optimierung des kompletten dimeren Aggregats (BLYP/TZVPP), mit einem $[\text{NH-BH-NH-BH}_3]^{2-}$ -Ion als verbrückender Einheit, gibt die Kristallstruktur gut wieder (Abbildung 5-4a). Die berechnete Geometrie stimmt gut mit der in der Kristallstruktur beobachteten Geometrie überein (Tabelle 5-1).



Die $\text{Ca}\cdots\text{B}$ - und $\text{Ca}\cdots\text{N}$ -Bindungslängen, sowie die B-N-B-N -Torsionswinkel werden, wie auch auf Grund der viel flacheren Potentialflächen erwartet werden kann, weniger gut reproduziert. Rechnungen am Modellsystem $[\text{CaCl}_2][\text{NH-BH-NH-BH}_3]$, in dem die DIPP-nacnac-Liganden am Calcium durch Cl^- -Ionen ersetzt worden sind (MP2/TZVPP), geben den B-N-B-N -Torsionswinkel besser wieder (Abbildung 5-4b, Tabelle 5-1). Das alternative Isomer $[\text{CaCl}_2][\text{NH-BH}_2\text{-NH-BH}_2]$, welches aus Schritt B in Schema 5-4 resultiert, wurde ebenfalls berechnet (MP2/TZVPP; Abbildung 5-4c, Tabelle 5-1). Es besitzt eine $28.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (mit Korrektur für die Nullpunktenergie) höhere Energie als $[\text{CaCl}_2][\text{HN-BH-NH-BH}_3]$. Die Bindungslängen der B-N-B-N -Einheit in diesem Isomer zeigen zwei lange Bindungen (HN-BH_2 1.547 \AA und

BH₂–NH 1.621 Å) und eine kurze Bindung (NH–BH₂ 1.397 Å). Dieses Bindungsschema stimmt nicht mit dem in der Kristallstruktur überein.

Tabelle 5-1: Vergleich der Bindungslängen (Å) und -winkel (°) zwischen den berechneten Molekülen und der Kristallstruktur.

	[{(DIPP-nacnac) Ca(THF)} ₂ {NH– BH–NH–BH ₃ }]	[{(DIPP-nacnac) Ca(THF)} ₂ {NH–BH– NH–BH ₃ }]	[CaCl] ₂ [NH–BH– NH–BH ₃]	[CaCl] ₂ [NH–BH ₂ – NH–BH ₂]
	Kristallstruktur	BLYP/TZVPP	MP2/TZVPP	MP2/TZVPP
Ca1–N5	2.430(2)	2.450	2.430	2.358
Ca1...B1	3.052(4)	3.040	3.064	2.722
Ca1–N6	3.391(3)	3.391	3.257	3.437
Ca1...B2	2.907(5)	3.138	2.774	3.343
Ca2–N5	2.499(2)	2.637	2.515	2.351
Ca2...B1	2.820(5)	2.762	2.746	2.837
Ca2–N6	2.629(3)	2.616	2.554	2.622
Ca2...B2	2.905(4)	2.902	2.856	3.313
N5–B1	1.419(5)	1.431	1.429	1.547
B1–N6	1.451(6)	1.444	1.454	1.621
N6–B2	1.593(6)	1.562	1.561	1.397
N5–B1–N6	115.7(3)	116.3	115.1	107.5
B1–N6–B2	122.3(3)	126.2	126.6	125.1
B–N–B–N- Torsion	36.9(5)	22.0	30.5	66.0

Laut Natural-Bond-Orbital-Analyse (NBO) repräsentiert die Lewisstruktur [HN=BH–NH–BH₃], mit einer N=B-Doppelbindung zwischen dem terminalen Stickstoff und dem internen Boratom, die dominant vorliegende Form der zentralen Einheit. Die Natural-Population-Analyse (BLYP/TZVPP) zeigt, dass diese Einheit eine hohe negative Ladung von –1.87 trägt, was belegt, dass die Bindungen zwischen Calcium und der

zentralen Einheit ionischer Natur sind. Die einzelnen Gruppenladungen betragen: terminale NH -1.07 , BH $+0.44$, interne NH -0.70 und BH₃ -0.53 . Durch die Elektronegativitätsdifferenz zwischen N und B unterscheiden sich die realen Ladungen deutlich von den formalen Ladungen. Die theoretischen Rechnungen sind in der Lage die Kristallstruktur des Zerfallsproduktes sehr gut wieder zu geben und bieten so einen ersten Einblick in die Struktur des Dehydrogenierungsproduktes von Amidoboran-Komplexen. Der überzeugendste Hinweis auf die Natur des verbrückenden [HN=BH–NH–BH₃]²⁻-Fragments konnte jedoch durch Zerfallsexperimente mit dem *N*-Methyl-substituierten Calciumamidoboran-Komplex gewonnen werden.

5.3.3 Synthese, Struktur und thermischer Zerfall eines *N*-Methyl-substituierten Calciumamidoboran-Komplexes

Der Methyl-substituierte Komplex kann wie die unsubstituierte Verbindung (Schema 5-2) durch Reaktion von [(DIPP-nacnac)CaH(THF)]₂ mit Methylammoniakboran dargestellt werden. Die Verbindung kann kristallin in 69 % Ausbeute, ebenfalls als monomere Verbindung isoliert werden. Da das [NH(Me)BH₃]⁻-Ion etwas größer ist, ist in der Kristallstruktur nur ein THF-Molekül an das Calcium-Ion koordiniert (Abbildung 5-5, Tabelle 5-2). Das „side-on“-koordinierte Amidoboran-Ion ist über zwei Positionen fehlgeordnet und zeigt vergleichbare Ca–N-Bindungslängen (durchschnittlich 2.382(4) Å). Der Ca···B-Kontakt ist mit 2.584(7) Å deutlich kürzer als beim NH₂BH₃⁻-Ion (2.867(4) Å). Dies ist wahrscheinlich auf die geringere Koordinationszahl des Calcium-Ions zurückzuführen und erklärt auch die kürzeren Ca–N-Bindungen zum DIPP-nacnac-Liganden. Die Fehlordnung des Amidoboran-Ions verhindert die Lokalisation der Wasserstoffatome an diesem Fragment. Die Natur des [NH(Me)BH₃]⁻-Ions konnte aber eindeutig durch ¹¹B und ¹H NMR-spektroskopische Analysen bestätigt werden.

Die Dehydrogenierung von (DIPP-nacnac)CaNH(Me)BH₃(THF) findet bei Temperaturen von 40-60 °C statt. Diese Temperatur ist ein wenig höher als bei der unsubstituierten Verbindung. Das Zerfallsprodukt kristallisiert mit ähnlichen Zellparametern und in derselben Raumgruppe wie [{(DIPP-nacnac)Ca(THF)}₂{NH–BH–NH–BH₃}]₂. Die Kristallstrukturanalyse der Verbindung zeigt eine dimere Verbindung mit terminalen DIPP-nacnac-Liganden und einer verbrückenden

$[\text{N}(\text{Me})\text{--BH--N}(\text{Me})\text{--BH}_3]^{2-}$ -Einheit. Auf Grund des erhöhten sterischen Anspruchs dieser dianionischen Einheit ist nur noch ein koordiniertes THF-Molekül im Komplex vorhanden. Die *N*-Methylierung führt zu einer Struktur, in der alle Wasserstoffatome des verbrückenden Fragments lokalisiert und isotrop verfeinert werden können. Die Natur dieser $[\text{N}(\text{Me})\text{--BH--N}(\text{Me})\text{--BH}_3]^{2-}$ -Einheit kann dadurch eindeutig bestätigt werden. Im Gegensatz zur $[\text{NH--BH--NH--BH}_3]^{2-}$ -Einheit (B–N–B–N-Torsionswinkel $36.9(5)^\circ$) ist das methylierte Dianion nahezu planar ($4.3(3)^\circ$). Es weist aber ein ähnliches B–N-Bindungs längenschema mit einer langen B2–N6- ($1.538(3) \text{ \AA}$), gefolgt von einer kurzen N6–B1- ($1.438(3) \text{ \AA}$) und einer noch kürzeren B1–N5-Bindung ($1.412(3) \text{ \AA}$) auf. Die Verbrückung zwischen den beiden Calcium-Ionen ist leicht asymmetrisch. Sie zeigt kürzere Bindungen zum niedriger koordinierten Calcium-Ion Ca2.

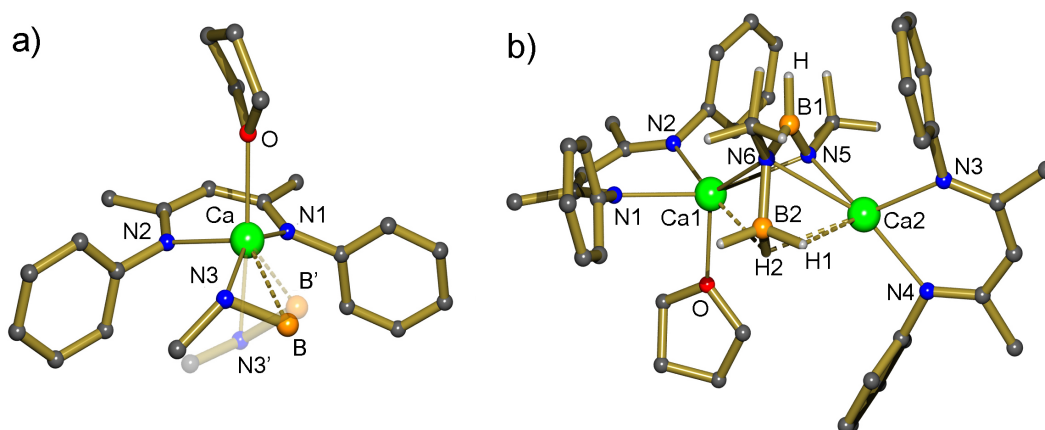


Abbildung 5-5: Kristallstrukturen von a) $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}(\text{Me})\text{BH}_3(\text{THF})$. Das $\text{NH}(\text{Me})\text{BH}_3$ -Fragment ist über zwei Positionen fehlgeordnet (56/44). Die schwächer besetzte Position ist durchscheinend dargestellt. b) $[\{(\text{DIPP-nacnac})\text{Ca}\}_2\{\text{N}(\text{Me})\text{--BH--N}(\text{Me})\text{--BH}_3\}(\text{THF})]$. Die meisten Wasserstoffatome und die *i*-Pr-Gruppen der Liganden werden zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

Die NMR-Analyse des Methyl-substituierten Komplexes ist vergleichbar zu der des unsubstituierten Zerfallsproduktes. Die BH_3 -Gruppe ist in den ^1H und ^{11}B NMR-Spektren deutlich zu erkennen; die BH-Gruppe kann dagegen nur im ^1H NMR-Spektrum als breites Signal identifiziert werden.

Tabelle 5-2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) in (DIPP-nacnac)CaN(Me)BH₃(THF) und [{(DIPP-nacnac)Ca}₂{N(Me)–BH–N(Me)–BH₃}(THF)].

(DIPP-nacnac)CaN(Me)BH ₃ (THF) ^a							
Ca–N1	2.352(2)	Ca–N3	2.382(4)	Ca···O	2.364(2)	N3–B	1.581(8)
Ca–N2	2.344(2)	Ca···B	2.584(7)	R–N–Ca	125.8(3)		
[{(DIPP-nacnac)Ca} ₂ {N(Me)–BH–N(Me)–BH ₃ }(THF)]							
Ca1–N1	2.392(1)	Ca1–N6	2.739(2)	Ca1···B2	2.821(2)	N6–B2	1.538(3)
Ca1–N2	2.419(2)	Ca2–N5	2.390(2)	Ca2···B1	2.722(2)	Ca1···H2	2.31(2)
Ca2–N3	2.350(2)	Ca2–N6	2.742(2)	Ca2···B2	2.608(2)	Ca2···H2	2.49(2)
Ca2–N4	2.365(2)	Ca1–O	2.359(1)	N5–B1	1.412(3)	Ca2···H1	2.25(2)
Ca1–N5	2.568(2)	Ca1···B1	2.751(2)	B1–N6	1.438(3)	B–N–B–N	4.3(3)

^a Da das Amidoboran-Fragment fehlgeordnet ist, werden Durchschnittswerte für Ca–N3, Ca···B und N–B angegeben.

Die dianionischen Spezies [NH–BH–NH–BH₃]^{2–} und [N(Me)–BH–N(Me)–BH₃]^{2–} sind einzigartige B–N-Verbindungen. Wahrscheinlich sind sie Intermediate auf dem Weg zu vollständig dehydrogenierten [BNH][–]-Spezies. Sie können entweder als dreifach deprotonierte Form des kürzlich in der säurekatalysierten Dehydrogenierung von NH₃BH₃ vorgeschlagenen Intermediates [NH₃–BH–NH₂–BH₃]⁺ angesehen werden,^[8] oder als Bora-Amidinat-Dianion [NH–BH–NH]^{2–}, welches an ein neutrales BH₃-Molekül koordiniert ist. Das [NH–BH–NH–BH₃]^{2–}-Dianion ist formal isoelektronisch zum Allyl-Dianion [CH–CH–CH–CH₃]^{2–}, dessen Synthese ein bis jetzt noch unrealisiertes Ziel in der organischen Synthese darstellt.^[33–35]

5.4 Einfluss der *N*-Substitution auf den Zerfall von Calciumamidoboran-Verbindungen: Isolation eines Calciumborylamid-Komplexes

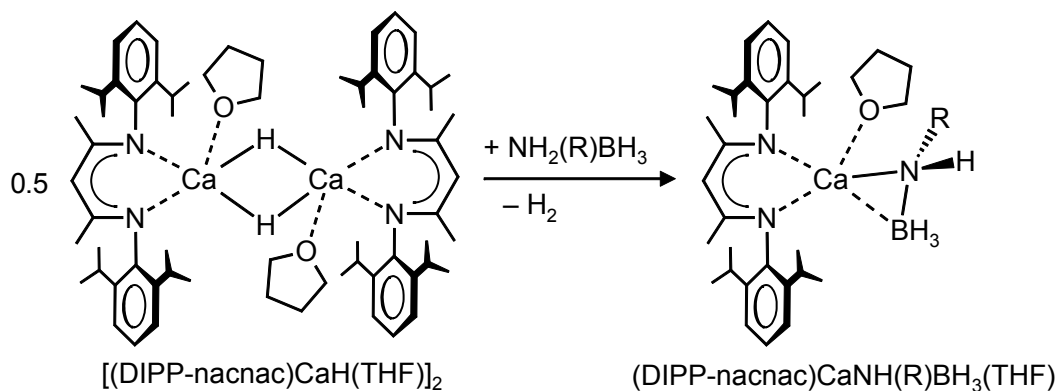
5.4.1 Synthese von *N*-substituierten Calciumamidoboran-Verbindungen

Eine Voraussetzung, die ein Speichermaterial für die mobile Wasserstoffspeicherung erfüllen muss ist, dass es günstig regeneriert werden kann. Die einfachste Möglichkeit dafür wäre die reversible Abgabe und Wiederaufnahme von Wasserstoff. Ammonia-boran NH_3BH_3 erfüllt diese Bedingungen nicht, da der Dehydrogenierungsprozess stark exotherm ist ($22\text{--}28 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).^[16, 18, 24] Zur Zeit sind nur mehrstufige chemische Routen bekannt, durch die dehydrogenierte BN-Verbindungen zu NH_3BH_3 regeneriert werden können.^[36, 37] Die Dehydrogenierung von Metallamidoboran-Komplexen $[\text{M}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_x]_\infty$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, x = 1$,^[21] $\text{Ca } x = 2$ ^[22]) ist dagegen weit weniger exotherm (-5 bis $+3.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Dieser Aspekt könnte die Entwicklung einer Regenerationsroute für Metallamidoboran-Komplexe aus den dehydrogenierten Verbindungen mit molekularem Wasserstoff erleichtern.

Die Reaktionen der dehydrogenierten Verbindungen $[\{(\text{DIPP-nacnac})\text{Ca}\}_2\{\text{N}(\text{R})\text{--BH--N}(\text{R})\text{--BH}_3\}(\text{THF})_x]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) in Lösung mit molekularem Wasserstoff ($1\text{--}100 \text{ bar H}_2$) waren jedoch erfolglos. Wahrscheinlich verhindert die bei der Dehydrogenierung neu gebildete und stabile B–N-Bindung die Regeneration mit molekularem Wasserstoff. Um die Dimerisierung der Amidoboran-Spezies und die Ausbildung der neuen B–N-Bindung zu verhindern, wurden Calciumamidoboran-Komplexe mit sterisch anspruchsvolleren Substituenten am Stickstoff hergestellt.

Die Synthese dieser Calciumamidoboran-Komplexe verlief erneut analog zur Synthese von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2\text{BH}_3(\text{THF})_2$ (Schema 5-5) und lieferte den *i*-Pr-substituierten Calciumamidoboran-Komplex in 76 % kristalliner Ausbeute. Die sterisch noch anspruchsvollere DIPP-substituierte Verbindung konnte in 82 % Ausbeute erhalten werden. Wie die Methyl-substituierte Verbindung kristallisieren beide Komplexe monomer mit „side-on“-koordinierten Amidoboran-Anionen und nur einem koordinierten

THF-Molekül. Die Kristallstrukturen der beiden Verbindungen sind in Abbildung 5-6 dargestellt.



Schema 5-5: Darstellung der *N*-substituierten Calciumamidoboran-Komplexe ($R = H, Me, i\text{-}Pr, DIPP$).

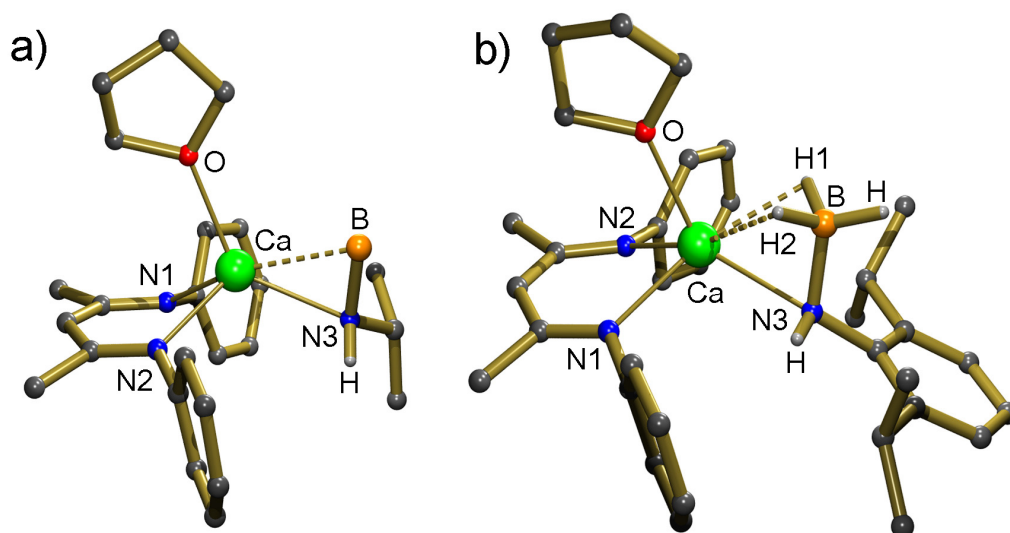


Abbildung 5-6: Kristallstrukturen von a) $(DIPP-nacnac)CaNH(i\text{-}Pr)BH_3(THF)$. Die Wasserstoffatome der BH_3 -Gruppe konnten auf Grund von Fehlordnung nicht lokalisiert werden. b) $(DIPP-nacnac)CaNH(DIPP)BH_3(THF)$. Die meisten Wasserstoffatome und die *i*-Pr-Gruppen der Liganden werden zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

Das Methyl-substituierte $[NH(Me)BH_3]^-$ -Ion ist in der Kristallstruktur über zwei Positionen fehlgeordnet und auch das *i*-Pr-substituierte $[NH(i\text{-}Pr)BH_3]^-$ -Ion zeigt Fehlordnung in der BH_3 -Gruppe. Diese Fehlordnungen machen es unmöglich die Wasserstoffatome der BH_3 -Gruppe in diesen Verbindungen zu lokalisieren. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel aller vier Calciumamidoboran-Komplexe

sind in Tabelle 5-3 aufgeführt. Dabei sind einige Trends zu beobachten: Die Vergrößerung des sterischen Anspruchs des Substituenten am Stickstoff führt zu einer leichten Verlängerung der Ca–N-Bindung, einer Verkürzung des Ca⋯B-Kontaktes und einer Aufweitung des Winkels R–N–Ca. Die N–B-Bindung wird durch die Substitution nicht beeinflusst.

Tabelle 5-3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°), sowie Zerfallstemperaturen (°C) der Calciumamidoboran-Komplexe.

	(DIPP-nacnac)Ca-NH ₂ BH ₃ (THF) ₂	(DIPP-nacnac)Ca-NH(Me)BH ₃ (THF)	(DIPP-nacnac)Ca-NH(<i>i</i> -Pr)BH ₃ (THF)	(DIPP-nacnac)Ca-NH(DIPP)BH ₃ (THF)
Ca–N1	2.424(2)	2.352(2)	2.348(2)	2.345(2)
Ca–N2	2.448(2)	2.344(2)	2.356(2)	2.350(2)
Ca–N3	2.399(2)	2.382(4) ^a	2.406(4) ^a	2.460(2)
Ca⋯B	2.867(4)	2.584(7) ^a	2.614(5) ^a	2.570(3)
Ca⋯O	2.378(2), 2.412(2)	2.364(2)	2.362(2)	2.370(2)
N3–B	1.581(4)	1.581(8) ^a	1.582(7) ^a	1.587(4)
Ca⋯HB	2.40(1)	^b	^b	2.27(3) H1, 2.41(3) H2
R–N–Ca	120(2)	125.8(3)	130.7(4)	147.6(2)
Zerfallstemperatur	20	40	100	120

^a Da die Amidoboran-Fragmente fehlgeordnet sind werden Durchschnittswerte für Ca–N3, Ca⋯B und N–B angegeben. ^b Durch Fehlordnung nicht bestimmbar.

5.4.2 Thermischer Zerfall der *N*-substituierten Calciumamidoboran-Komplexe und Charakterisierung eines Borylamid-Komplexes

Der sterische Anspruch des Substituenten hat einen deutlichen Einfluss auf die thermische Stabilität der Calciumamidoboran-Komplexe in Lösung. Während die unsubstituierte Verbindung (DIPP-nacnac)CaNH₂BH₃(THF)₂ in Lösung schon bei Raumtemperatur langsam unter Abspaltung von Wasserstoff zerfällt, benötigt man zur Dehydrogenierung der *N*-substituierten Amidoboran-Verbindungen erhöhte Tempera-

turen (Tabelle 5-3). In deuteriertem Benzol setzt die Methyl-substituierte Verbindung Wasserstoff bei leicht erhöhten Temperaturen von 40-60 °C frei. Dagegen kann die Wasserstofffreisetzung aus den Verbindungen mit den deutlich sperrigeren *i*-Pr- und DIPP-Substituenten erst bei Temperaturen von 100 °C bzw. 120 °C beobachtet werden. Der Zerfall von (DIPP-nacnac)CaNH(*i*-Pr)BH₃(THF) lieferte die dimere Verbindung [$\{(\text{DIPP-nacnac})\text{Ca}\}_2\{\text{N}(\textit{i}\text{-Pr})\text{-BH-N}(\textit{i}\text{-Pr})\text{-BH}_3\}(\text{THF})$] in 53 % kristalliner Ausbeute (Abbildung 5-7a, Tabelle 5-4).

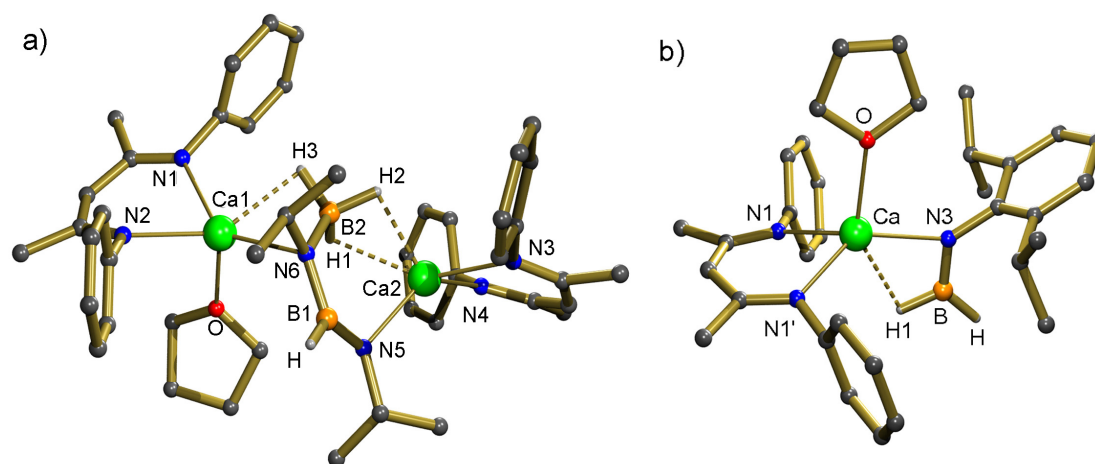


Abbildung 5-7: Kristallstrukturen von a) [$\{(\text{DIPP-nacnac})\text{Ca}\}_2\{\text{N}(\textit{i}\text{-Pr})\text{-BH-N}(\textit{i}\text{-Pr})\text{-BH}_3\}(\text{THF})$] und b) (DIPP-nacnac)CaN(DIPP)=BH₂(THF) Symmetrioperation: $X' = x, y, 1/2 - z$. Ein Großteil der Wasserstoffatome und die *i*-Pr-Gruppen der Liganden werden zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

Wie die beiden schon besprochenen dimeren Zerfallsprodukte besitzt die Verbindung eine verbrückende, dianionische B–N–B–N-Einheit im Zentrum. Die B–N-Bindungs-längen in dieser Einheit zeigen das schon beobachtete Schema: lange terminale B2–N6-Bindung, gefolgt von einer kurzen N6–B1-Bindung und einer noch kürzeren B1–N5-Bindung. Die Wasserstoffatome der zentralen $[\text{N}(\textit{i}\text{-Pr})\text{-BH-N}(\textit{i}\text{-Pr})\text{-BH}_3]^{2-}$ -Einheit ließen sich lokalisieren und isotrop verfeinern. So konnte die Natur der Einheit eindeutig bestimmt werden. Im Unterschied zu den beiden anderen Verbindungen mit B–N–B–N-Einheit ist das terminale Stickstoffatom N5 der *i*-Pr-substituierten Verbindung nicht mehr verbrückend angeordnet, sondern zeigt nur noch Kontakte zu einem der Calcium-Ionen (Ca2).

In den ^{11}B und ^1H NMR-Spektren zeigt die $[\text{N}(i\text{-Pr})\text{-BH-N}(i\text{-Pr})\text{-BH}_3]^{2-}$ -Einheit das für eine B–N–B–N-Kette typische Verhalten: Während die BH_3 -Gruppe der Verbindungen sowohl im ^{11}B als auch im ^1H NMR-Spektrum deutlich zu erkennen ist, kann die BH-Gruppe nur als breites Signal im ^1H NMR-Spektrum identifiziert werden.

Tabelle 5-4: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) in $[\{(\text{DIPP-nacnac})\text{Ca}\}_2\{\text{N}(i\text{-Pr})\text{-BH-N}(i\text{-Pr})\text{-BH}_3\}(\text{THF})]$ und $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaN}(\text{DIPP})=\text{BH}_2(\text{THF})$; Symmetrieeoperation: $X' = x, y, 1/2 - z$.

$[\{(\text{DIPP-nacnac})\text{Ca}\}_2\{\text{N}(i\text{-Pr})\text{-BH-N}(i\text{-Pr})\text{-BH}_3\}(\text{THF})]$							
Ca1–N1	2.369(2)	Ca2–N5	2.283(2)	Ca2···B1	3.046(3)	Ca1···H1	2.70(2)
Ca1–N2	2.342(2)	Ca2–N6	3.254(2)	Ca2···B2	2.701(3)	Ca1···H3	2.35(2)
Ca2–N3	2.357(2)	Ca1–O	2.319(2)	N5–B1	1.394(3)	Ca2···H2	2.30(2)
Ca2–N4	2.352(2)	Ca1···B1	3.478(3)	B1–N6	1.478(3)	Ca2···H1	2.45(2)
Ca1–N6	2.490(2)	Ca1···B2	2.620(3)	N6–B2	1.542(3)	B–N–B–N	7.3(3)
$(\text{DIPP-nacnac})\text{CaN}(\text{DIPP})=\text{BH}_2(\text{THF})$							
Ca–N1	2.343(1)	Ca···B	2.760(2)	Ca···H1	2.38(2)	N3–B	1.353(3)
Ca–N3	2.302(2)	Ca···O	2.342(1)				

Der thermische Zerfall der DIPP-substituierten Verbindung $(\text{DIPP-nacnac})\text{-CaNH}(\text{DIPP})\text{BH}_3$ verläuft unterschiedlich zu den bisher gezeigten Reaktionen. Während der Reaktion in Benzol tritt als Nebenreaktion Ligandenaustausch auf. In den ^1H NMR-Spektren der Zerfallsreaktion kann die Bildung der homoleptischen Verbindung $(\text{DIPP-nacnac})_2\text{Ca}$ beobachtet werden. Dieser Ligandenaustausch ist konzentrationsabhängig und tritt bei niedrigen Konzentrationen des Amidoboran-Komplexes kaum auf. Durch den Wechsel des Lösungsmittels von Benzol zu THF kann diese Nebenreaktion vollständig unterdrückt werden. Bei 120 °C zerfällt $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}(\text{DIPP})\text{BH}_3(\text{THF})$ unter Wasserstofffreisetzung. Das Produkt dieser Reaktion kann in guten Ausbeuten von 71 % kristallin erhalten werden. In der Kristallstruktur der Verbindung wird deutlich (Abbildung 5-7b, Tabelle 5-4), dass es sich dabei um einen Metallborylamid-Komplex handelt, also eine Verbindung mit einem Borylamid-Ion $[(\text{R})\text{NBH}_2]^-$, welches die beiden Resonanzstrukturen $\text{H}_2\text{B}-(\text{R})\text{N}^-$ und $\text{H}_2\text{B}^-=\text{N}(\text{R})$

besitzt. Die Verbindung ist spiegelsymmetrisch. Die Spiegelachse verläuft durch die CH-Gruppe des DIPP-nacnac-Liganden, Ca, B, O, N3 und zwei der C-Atome des DIPP-Substituenten. Das Borylamid-Ion ist „edge-on“ über den Stickstoff N3 und ein hydridisches BH-Atom an das Calcium-Ion gebunden. In der Kristallstruktur ist gut zu erkennen, dass das freie Elektronenpaar im *p*-Orbital an N3 durch die *ortho*-ständigen *i*-Pr-Gruppen des DIPP-Substituenten perfekt abgeschirmt wird. Da Lithiumborylamid-Komplexe mit kleinen Substituenten am Boratom normalerweise hohe Reaktivität aufweisen,^[38] ist diese Abschirmung für die hohe Stabilität von (DIPP-nacnac)CaN(DIPP)=BH₂(THF) verantwortlich. Eine solche Abschirmung kann auch bei der Dehydrogenierung des Ammoniaborans (*i*-Pr)₂NHBH₃ beobachtet werden. Die sterisch anspruchsvollen Gruppen am Stickstoff sind hier in der Lage die Dimerisierung von (*i*-Pr)₂N=BH₂ zu verhindern.^[20] Die N3–B-Bindungslänge in (DIPP-nacnac)CaN(DIPP)=BH₂(THF) beträgt 1.353(3) Å und ist damit ein wenig kürzer als in substituierten Lithiumborylamid-Komplexen LiN(R)=BR'₂ (1.383(4)-1.386(7) Å)^[38, 39] und in der Aryl-substituierten Verbindung (Mesityl)₂B=NH₂ (1.375(8) Å).^[39]

Im ¹¹B NMR-Spektrum in deuteriertem Benzol zeigt die BH₂-Gruppe von (DIPP-nacnac)CaN(DIPP)=BH₂(THF) ein breites Signal bei 30.4 ppm. Es ist im Vergleich zu den Signalen der BH₃-Gruppen der Amidoboran-Ionen (–14.7 bis –20.8 ppm) deutlich Tieffeld-verschoben. Im ¹¹B-entkoppelten ¹H{¹¹B} NMR-Spektrum zeigt die BH₂-Gruppe zwei breite Signale bei 4.73 und 4.98 ppm, die ebenfalls, verglichen mit den BH₃-Gruppen der Calciumamidoboran-Komplexe, Tieffeld-verschoben sind (1.01-1.71 ppm). Diese Tieffeld-Verschiebung ist wahrscheinlich auf den partiellen B=N-Doppelbindungscharakter zurückzuführen.

5.4.3 Versuche zur Rehydrogenierung des Borylamid-Anions

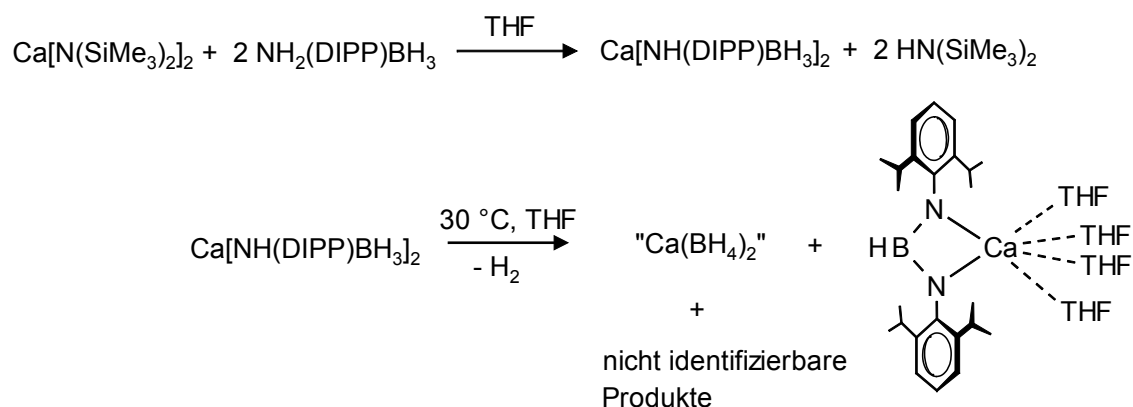
Man kann das anionische B–N-Fragment [H₂B–(R)N[–] ↔ H₂B[–]=N(R)] als ein Donor/Akzeptor-Paar ansehen. Es könnte, ähnlich wie frustrierte Lewis-Paare,^[40] in der Lage sein molekularen Wasserstoff zu aktivieren und zu spalten. Eine vor kurzem erschienene theoretische Studie zeigt, dass die Hydrogenierung von R₂N=BR'₂ zu R₂(H)N–B(H)R'₂ thermodynamisch möglich sein könnte und durch elektronenreiche Stickstoff- und elektronenarme Boratome begünstigt wird.^[41] Die Reaktionen von (DIPP-nacnac)CaN(DIPP)=BH₂(THF) mit molekularem Wasserstoff bei einem Druck

von 1 bis 100 bar H_2 , im Temperaturbereich von 20 bis 100 °C, waren jedoch nicht erfolgreich. Dies könnte auf die hohe B=N-Bindungsenergie des Borylamid-Ions, verglichen mit der dativen N–B-Bindung im Amidoboran-Ion, zurückzuführen sein^[42] oder kinetische Ursachen haben. Durch den Einsatz von Katalysatoren könnte eine kinetische Hinderung der Rehydrogenierung behoben werden. Als Katalysatoren wurden die Titan- und Zirkonium-Verbindungen $TiCl_3$, $TiCl_4$, $ZrCl_4$ und Gemische bestehend aus Cp_2TiCl_2 bzw. Cp_2ZrCl_2 mit zwei Äquivalenten *n*-BuLi getestet. Zusätzlich wurde auch Palladium auf Aktivkohle (Pd/C) eingesetzt. Die Verbindungen wurden ausgewählt, da von Titan- und Zirkonium-Verbindungen sowie von Pd/C bekannt ist, dass sie die Dehydrokupplung von Ammonaboranen katalysieren können.^[19, 20, 43-45] Unter den gewählten Bedingungen (1-100 bar H_2 , $T = 20-100$ °C, 5-20 mol% Katalysatorbeladung) konnte jedoch mit keinem der eingesetzten Katalysatoren eine Rehydrogenierung der Borylamid-Verbindung zum Amidoboran-Komplex beobachtet werden. Des Weiteren wurde auch versucht ein frustriertes Lewisäure-Lewisbase-Paar als Hydrogenierungskatalysator einzusetzen. Von frustrierten Lewisäure-Lewisbase-Paaren ist bekannt, dass sie in der Lage sind die Hydrogenierung von C=X-Doppelbindungen ($X = O, N, C$) von Enamiden, Ketonen und Silylenolethern zu katalysieren^[46-48] und ebenfalls Ammonaborane dehydrogenieren können.^[49] Das Phosphoniumborat $[(t-Bu)_3PH]^+[HB(C_6F_5)_3]^-$ wurde durch Reaktion des frustrierten Lewisäure-Lewisbase-Paares $(t-Bu)_3P/B(C_6F_5)_3$ mit molekularem Wasserstoff dargestellt^[50] und zunächst in einer stöchiometrischen Reaktion mit (DIPP-nacnac)Ca-N(DIPP)=BH₂(THF) umgesetzt. Diese Reaktion führte jedoch zur Protonierung des DIPP-nacnac-Liganden durch das Phosphonium-Ion. Der protonierte Ligand konnte im ¹H NMR-Spektrum der Reaktion eindeutig nachgewiesen werden (charakteristisches Signal der NH-Protonen bei 12.45 ppm). Weitere, bei dieser Reaktion entstandene, Spezies konnten nicht identifiziert werden. Da ein homoleptischer Calciumborylamid-Komplex der Form $Ca[NH(DIPP)=BH_2]_2$ keinen Liganden besitzt, der protoniert werden könnte, sollte versucht werden einen solchen Komplex darzustellen.

5.4.4 Synthese eines homoleptischen Calciumborylamid-Komplexes

Die homoleptische Calciumamidoboran-Verbindung $Ca[NH(DIPP)BH_3]_2$ kann durch Reaktion von $Ca[N(SiMe_3)_2]_2(THF)_2$ mit $NH_2(DIPP)BH_3$ dargestellt werden. Die

Reaktion verläuft bei Raumtemperatur in THF-Lösung vollständig zum gewünschten Produkt. Es konnte durch ^1H und ^{11}B NMR-Analysen in der Reaktionslösung charakterisiert werden. Da die Verbindung nicht kristallin isoliert werden konnte, wurde sie *in situ* erzeugt und direkt thermisch dehydrogeniert (Schema 5-6).



Schema 5-6: Darstellung und Dehydrogenierung von $\text{Ca}[\text{NH}(\text{DIPP})\text{BH}_3]_2$.

Die thermische Dehydrogenierung von $\text{Ca}[\text{NH}(\text{DIPP})\text{BH}_3]_2$ verlief jedoch unerwartet. Wasserstoffentwicklung und damit einhergehender Zerfall konnte im ^1H NMR-Spektrum der Reaktion schon bei leicht erhöhten Temperaturen (30 °C) beobachtet werden. Dies ist erstaunlich, da die Dehydrogenierung der heteroleptischen Verbindung (DIPP-nacnac) $\text{CaNH}(\text{DIPP})\text{BH}_3(\text{THF})$ erst bei 120 °C einsetzt. Zusätzlich lieferte die Dehydrogenierung von $\text{Ca}[\text{NH}(\text{DIPP})\text{BH}_3]_2$ als Produkt nicht den gewünschten Calciumborylamid-Komplex $\text{Ca}[\text{N}(\text{DIPP})\text{BH}_2]_2$. Die Reaktion war unsauber und es entstanden mehrere Produkte, von denen zwei identifiziert werden konnten. Eines davon sind Calciumborat-Spezies ($\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$), die in den ^{11}B NMR-Spektren der Reaktion deutlich als Quintett bei –36.8 ppm ($^1J(\text{B},\text{H}) = 82.1$ Hz) identifiziert werden konnten. Die chemische Verschiebung stimmt gut mit den Werten für $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ (–35.8 ppm)^[51] und (DIPP-nacnac) $\text{CaBH}_4(\text{THF})_2$ (–35.0 ppm, Kapitel 2.4) überein. Das zweite Produkt ist die Calcium-Verbindung $\text{Ca}\{\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2\}(\text{THF})_4$. Wenige Kristalle dieser Verbindung konnten aus einem zweiten Reaktionsansatz erhalten und strukturell analysiert werden (Schema 5-6).

$\text{Ca}\{\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2\}(\text{THF})_4$ ist ein nahezu C_2 -symmetrischer Komplex, der allerdings keine kristallographische Symmetrie besitzt (Abbildung 5-8, Tabelle 5-5). Er besteht aus dem dianionischen Bora-Amidinat-Liganden $\{\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2\}^{2-}$ (BAM-Ligand), der an das Calcium-Ion gebunden ist. Die Koordinationssphäre des Calcium-Ions wird durch vier koordinierte THF-Moleküle abgesättigt. Die beiden B–N-Bindungsängen des BAM-Liganden sind etwa gleich (1.429(4) und 1.431(4) Å) und mit den Bindungsängen in anderen BAM-Liganden (1.42-1.48 Å),^[30-32] sowie mit den beiden kurzen B–N-Bindungen in der dianionischen $[\text{N}(\text{Me})\text{--}\text{BH}\text{--}\text{N}(\text{Me})\text{--}\text{BH}_3]^{2-}$ -Einheit (1.412(3)-1.438(3) Å), vergleichbar.

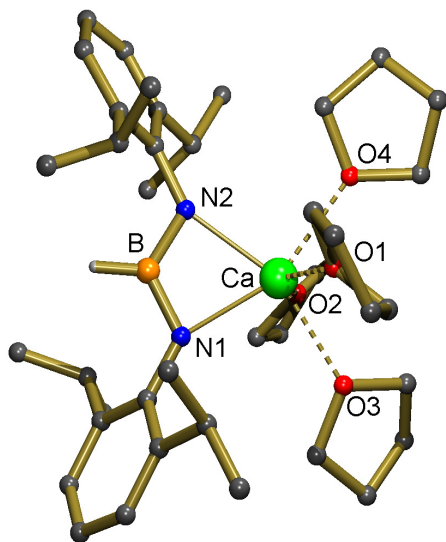


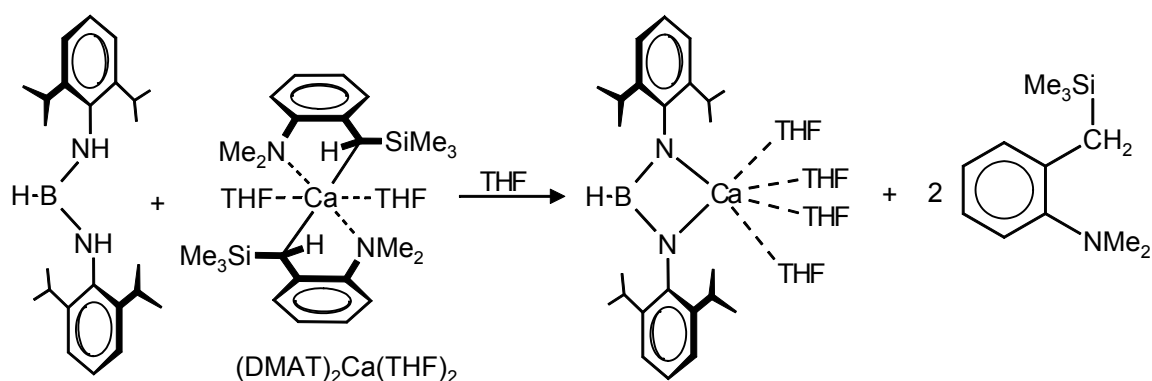
Abbildung 5-8: Kristallstruktur von $\text{Ca}\{\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2\}(\text{THF})_4$. Ein Großteil der Wasserstoffatome, mit Ausnahme des BH-Atoms, werden zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

Tabelle 5-5: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) in $\text{Ca}\{\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2\}(\text{THF})_4$.

$\text{Ca}\{\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2\}(\text{THF})_4$							
Ca–N1	2.314(2)	Ca···O1	2.410(2)	Ca···O4	2.442(2)	N1–B–N2	119.0(3)
Ca–N2	2.315(2)	Ca···O2	2.404(2)	B–N1	1.429(4)	N1–Ca–N2	64.35(7)
Ca···B	2.684(3)	Ca···O3	2.478(3)	B–N2	1.431(4)		

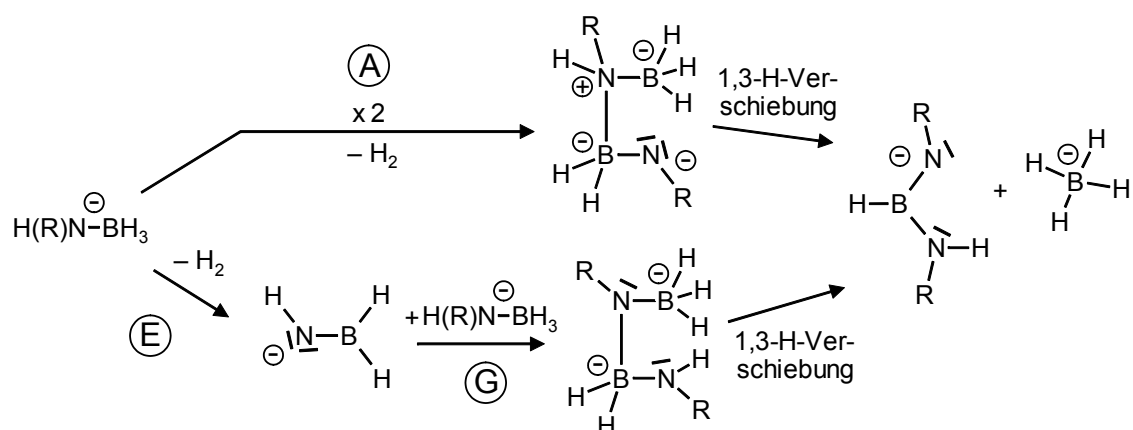
$\{\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2\}^{2-}$ ist der erste BAM-Ligand, der am Boratom den relativ kleinen Wasserstoff-Substituenten trägt. Dieser kleine Rest ermöglicht eine für BAM-Liganden^[52] sehr große Aufweitung des N1–B–N2-Winkels auf 119.0(3)°. Reproduzierbar lässt sich die Verbindung $\text{Ca}\{\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2\}(\text{THF})_4$ durch eine zweifache

Deprotonierung des Bis(amino)borans $\text{HB}[\text{NH}(\text{DIPP})]_2$ durch $(\text{DMAT})_2\text{Ca}(\text{THF})_2$ darstellen.^[53] Das eingesetzte Bis(amino)boran $\text{HB}[\text{NH}(\text{DIPP})]_2$ kann durch eine Magnesium-katalysierte Reaktion aus $\text{NH}_2(\text{DIPP})\text{BH}_3$ hergestellt werden (Schema 5-7). Diese wird in Kapitel 7.3.3 näher beschrieben.



Schema 5-7: Darstellung von $\text{Ca}\{\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2\}(\text{THF})_4$.^[53]

Die Calciumborat-Verbindung könnte durch eine 1,3-Hydrid-Verschiebung aus zwei der in Schema 5-4 postulierten Intermediate entstanden sein. Aus dem Intermediat nach Reaktion A (oder dem Intermediat nach den Reaktionen E und G) könnte sich durch eine 1,3-Hydrid-Verschiebung ein BH_4^- -Ion und ein einfach deprotoniertes Bis(amino)boran bilden (Schema 5-8).



Schema 5-8: Mögliche Bildung des BH_4^- -Ions.

Wie schon erwähnt, können die beim Zerfall der Calciumamidoboran-Komplexe beobachteten B–N–B–N-Einheiten als Additionsprodukte eines BAM-Liganden an BH_3 betrachtet werden. Daher kann man annehmen, dass die Bildung von $\text{Ca}\{\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2\}(\text{THF})_4$ in der thermischen Zerfallsreaktion von $\text{Ca}[\text{NH}(\text{DIPP})\text{BH}_3]_2$ über einen ähnlichen Mechanismus wie die Bildung der $[\text{N}(\text{R})\text{--BH--N}(\text{R})\text{--BH}_3]^{2-}$ -Einheiten verläuft (Schema 5-4). Wahrscheinlich wird zuerst ein DIPP-substituiertes $[\text{N}(\text{DIPP})\text{--BH--N}(\text{DIPP})\text{--BH}_3]^{2-}$ -Dianion gebildet, welches dann BH_3 abspaltet.

Spezies mit dem Borylamid-Ion konnten nur beim Zerfall von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}(\text{DIPP})\text{BH}_3(\text{THF})$ bei hohen Temperaturen beobachtet werden. Dies macht es unwahrscheinlich, dass Borylamid-Ionen Intermediate auf dem Weg zu Verbindungen mit dem $[\text{N}(\text{R})\text{--BH--N}(\text{R})\text{--BH}_3]^{2-}$ -Dianion sind (Schritt E in Schema 5-4).

5.5 Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass der kohlenwasserstofflösliche Calciumhydrid-Komplex $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaH}(\text{THF})]_2$ ein nützliches Reagenz ist um Festkörperreaktionen auf molekularer Ebene durchzuführen. Mit seiner Hilfe war es möglich lösliche Calciumamidoboran-Komplexe darzustellen und an diesen Verbindungen den thermischen Zerfall zu untersuchen. Dabei konnten dehydrogenierte Amidoboran-Verbindungen dargestellt und erstmalig strukturell charakterisiert werden. Es konnten Beobachtungen zum thermischen Zerfall von Calciumamidoboran-Komplexen gemacht und daraus Rückschlüsse auf den Zerfallsmechanismus gezogen werden:

- 1) $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2\text{BH}_3(\text{THF})_2$ kann schon bei sehr niedrigen Temperaturen dehydrogeniert werden. Als Produkt entsteht dabei eine dimere Verbindung mit einem neuartigen $[\text{NH--BH--NH--BH}_3]^{2-}$ -Dianion. Für die Bildung dieser Spezies wurde ein grober Mechanismus vorgeschlagen, der mit der Bildung von dimeren Intermediaten beginnt.
- 2) In den Komplexen der Form $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}(\text{R})\text{BH}_3(\text{THF})_n$ hat der Substituent R nicht nur einen großen Einfluss auf die beobachteten Zerfallstemperaturen, sondern wirkt sich auch auf die beim Zerfall gebildeten Produkte aus.

Während die Amidoboran-Verbindungen (DIPP-nacnac)CaNH(R)BH₃(THF)_n mit den Substituenten R = H, Me, *i*-Pr zu dimeren Verbindungen mit einem [N(R)–BH–N(R)–BH₃]²⁻-Dianion führen, entsteht bei der Dehydrogenierung der DIPP-substituierten Verbindung ein Calciumborylamid-Komplex, der erstaunlich stabil ist. Eine Rehydrogenierung der Zerfallsprodukte durch Reaktion mit Wasserstoff konnte jedoch nicht erreicht werden.

- 3) Spezies mit dem Borylamid-Ion sind wahrscheinlich keine Intermediate auf dem Weg zur dianionischen [N(R)–BH–N(R)–BH₃]²⁻-Einheit. Ihre Bildung konnte nur beim Zerfall von (DIPP-nacnac)CaNH(DIPP)BH₃(THF) bei hohen Temperaturen beobachtet werden.
- 4) [N(R)–BH–N(R)–BH₃]²⁻-Einheiten mit dem sperrigen DIPP-Substituenten sind anscheinend nicht stabil. Sie zerfallen zu einem neuartigen BAM-Liganden und BH₃. Ein erster Calcium-Komplex mit diesem Liganden konnte isoliert werden.

Obwohl die Dehydrogenierungsprozesse in Lösung und im Festkörper möglicherweise über unterschiedliche Wege verlaufen, können die hier gewonnenen Einblicke in den Dehydrogenierungsprozess und seine Intermediate wichtig für die weitere Entwicklung von leistungsfähigen Wasserstoffspeichermaterialien sein.

5.6 Experimenteller Teil

Die folgenden Ausgangsmaterialien wurden durch die Synthese gemäß entsprechenden Literaturvorschriften erhalten: (DIPP-nacnac)CaN(SiMe₃)₂(THF),^[54] [(DIPP-nacnac)CaH(THF)]₂,^[26] NH₃BH₃ und NH₂(Me)BH₃,^[36] [(*t*-Bu)₃PH]⁺[HB(C₆F₅)₃]⁻,^[50] Ca[*para*-(*t*-Bu)-Benzyl]₂(THF)₄.^[55]

Generelle Vorschrift zur Darstellung der substituierten Ammonaborane: Die Borane wurden durch langsame Zugabe äquimolarer Mengen von (Me₂S)BH₃ zu einer gekühlten (0 °C) und gerührten Lösung des substituierten Amins (RNH₂) in THF dargestellt. Die Lösung wurde über Nacht gerührt und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Der zurückbleibende farblose Feststoff wurde mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

NH₂(DIPP)BH₃: Ausbeute: 94 %. ¹H{¹¹B} NMR (300 MHz, [Benzol-*d*₆], 20 °C): δ = 1.11 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 12H, *i*-Pr), 2.51 (s (br), 3H, BH₃), 3.03 (sept, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 4H, *i*-Pr), 4.78 (br, 2H, NH), 6.91 (d, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 2H, Aryl), 6.99 (t, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 1H, Aryl). ¹¹B NMR (160 MHz, [Benzol-*d*₆], 20 °C): δ = -15.1 (br). ¹³C NMR (75 MHz, [Benzol-*d*₆], 20 °C): δ = 24.1 (*i*-Pr), 27.7 (*i*-Pr), 124.5 (Aryl), 127.1 (Aryl), 135.1 (Aryl), 139.6 (Aryl).

NH₂(*i*-Pr)BH₃: Ausbeute 81 %. ¹H{¹¹B} NMR (300 MHz, [Benzol-*d*₆], 20 °C): δ = 0.71 (d, ³J(H,H) = 6.6 Hz, 6H, *i*-Pr), 2.05 (t (br), ³J(H,H) = 3.8 Hz, 3H, BH₃), 2.59 (sept, ³J(H,H) = 6.6 Hz, 1H, *i*-Pr), 2.95 (br, 2H, NH). ¹¹B NMR (160 MHz, [Benzol-*d*₆], 20 °C): δ = -19.7 (q, ¹J(B,H) = 97.1 Hz). ¹³C NMR (75 MHz, [Benzol-*d*₆], 20 °C): δ = 21.3 (*i*-Pr), 49.6 (*i*-Pr).

Generelle Vorschrift zur Darstellung der Calciumamidoboran-Komplexe: Eine Lösung des Ammoniaborans (1.40 mmol) in 0.5 mL THF wurde auf -20 °C gekühlt und über eine Spritze, tropfenweise zu einer gekühlten (-20 °C) und gerührten Lösung von [(DIPP-nacnac)CaH(THF)]₂ (767 mg, 0.72 mmol) in 32 mL Toluol gegeben. Nachdem die Gasentwicklung beendet war, wurde die Lösung für eine weitere Stunde gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde in einer Hexan/THF-Mischung (6/1) aufgenommen und die Lösung langsam auf -30 °C gekühlt. Dabei kristallisierten die Calciumamidoboran-Komplexe aus der Lösung aus.

(DIPP-nacnac)CaNH₂BH₃(THF)₂: Ausbeute: 630 mg, 0.997 mmol, 69 %. Elementaranalyse (%) berechnet für C₃₇H₆₂BCaN₃O₂ (*M* = 631.80): C 70.34, H 9.89; gefunden C 69.98, H 9.51. Umkristallisation aus Toluol ergab das mono-THF-Addukt (DIPP-nacnac)CaNH₂BH₃(THF). ¹H{¹¹B} NMR (300 MHz, [Toluol-*d*₈], 20 °C): δ = -0.66 (q (br), ³J(H,H) = 4.5 Hz, 2H, NH₂), 1.22 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 12H, *i*-Pr), 1.23 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 12H, *i*-Pr), 1.33 (t (br), ³J(H,H) = 4.5 Hz, 3H, BH₃), 1.43 (m, 4H, THF), 1.66 (s, 6H, Me Rückgrat), 3.23 (sept, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 4H, *i*-Pr), 3.55 (m, 4H, THF), 4.74 (s, 1H, H Rückgrat) 7.05-7.13 (m, 6H, H Aryl). ¹¹B NMR (160 MHz, [Toluol-*d*₈], 20 °C): δ = -19.6 (q, ¹J(B,H) = 84.0 Hz). ¹³C NMR (75 MHz, [Benzol-*d*₆], 20 °C): δ = 24.7 (*i*-Pr), 24.8 (*i*-Pr), 25.2 (*i*-Pr), 25.5 (Me Rückgrat), 28.4 (THF), 69.0 (THF), 94.1 (Rückgrat), 123.8 (Aryl), 124.4 (Aryl), 129.3 (Aryl), 142.0 (Aryl), 147.1 (Aryl), 165.7 (Rückgrat).

(DIPP-nacnac)CaNH(Me)BH₃(THF): Ausbeute: 571 mg, 0.995 mmol, 69 %. Elementaranalyse (%) berechnet für C₃₄H₅₆BCaN₃O (*M* = 573.72): C 71.18, H 9.84; gefunden C 70.74, H 9.54. ¹H{¹¹B} NMR (500 MHz, [Benzol-*d*₆], 20 °C): δ = −0.16 (m (br), 1H, NH), 1.23 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 12H, *i*-Pr), 1.26 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 12H, *i*-Pr), 1.31 (m, 4H, THF), 1.68 (s, 6H, Me Rückgrat), 1.77 (m (br), 3H, BH₃), 1.97 (d, ³J(H,H) = 3.1 Hz, 3H, NMe), 3.22 (sept, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 4H, *i*-Pr), 3.68 (m, 4H, THF), 4.79 (s, 1H, H Rückgrat). ¹¹B NMR (160 MHz, [Benzol-*d*₆], 20 °C): δ = −15.8 (q, ¹J(B,H) = 87.2 Hz). ¹³C NMR (75 MHz, [Benzol-*d*₆], 20 °C): δ = 24.5 (*i*-Pr), 24.7 (*i*-Pr), 25.2 (*i*-Pr), 25.4 (Me Rückgrat), 28.4 (THF), 37.1 (NMe), 69.7 (THF), 93.7 (Rückgrat), 123.9 (Aryl), 123.9 (Aryl), 124.7 (Aryl), 141.7 (Aryl), 146.3 (Aryl), 165.9 (Rückgrat).

(DIPP-nacnac)CaNH(DIPP)BH₃(THF): Ansatzgröße: NH₂(DIPP)BH₃ (327 mg, 1.71 mmol) in 3 mL Toluol, [(DIPP-nacnac)CaH(THF)]₂ (910 mg, 0.86 mmol) in 30 mL Toluol. Das Rohprodukt wurde in 3 mL Hexan aufgenommen und durch langsames Abkühlen auf −30 °C wurden grüne Kristalle von (DIPP-nacnac)CaNH(DIPP)-BH₃(THF) erhalten. Ausbeute: 1016 mg, 1.41 mmol, 82 %. Elementaranalyse (%) berechnet für C₄₅H₇₀BCaN₃O₂ (*M* = 719.95): C 75.07, H 9.80; gefunden C 74.78, H 10.10. ¹H{¹¹B} NMR (300 MHz, [Benzol-*d*₆], 20 °C): δ = 1.11 (d, ³J(H,H) = 6.7 Hz, 12H, *i*-Pr NH(DIPP)BH₃), 1.19 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 12H, *i*-Pr), 1.22 (br, 12H, *i*-Pr), 1.34 (m, 4H, THF), 1.64 (s, 6H, Me Rückgrat), 2.12 (br, 3H, BH₃), 2.27 (sept, ³J(H,H) = 6.7 Hz, 2H, *i*-Pr NH(DIPP)BH₃), 2.80 (br, 1H, NH), 3.23 (sept, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 4H, *i*-Pr), 3.80 (m, 4H, THF), 4.80 (s, 1H, H Rückgrat), 6.93 (t, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 1H, Aryl), 7.01 (d, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 2H, Aryl), 7.13-7.17 (m, 6H, Aryl). ¹¹B NMR (160 MHz, [Benzol-*d*₆], 20 °C): δ = −14.7 (q, ¹J(B,H) = 74.2 Hz). ¹³C NMR (75 MHz, [Benzol-*d*₆], 20 °C): δ = 24.2 (*i*-Pr), 24.7 (*i*-Pr), 24.8 (*i*-Pr), 25.1 (*i*-Pr), 25.3 (Me Rückgrat), 28.4 (*i*-Pr), 29.5 (THF), 70.0 (THF), 94.2 (Rückgrat), 121.1 (Aryl), 123.4 (Aryl), 124.2 (Aryl), 124.9 (Aryl), 138.3 (Aryl), 141.9 (Aryl), 146.5 (Aryl), 149.7 (Aryl), 166.3 (Rückgrat).

(DIPP-nacnac)CaNH(*i*-Pr)BH₃(THF): Eine Lösung von NH₂(*i*-Pr)BH₃ (37 mg, 0.51 mmol) in 600 µL Hexan wurde langsam zu einer Lösung von (DIPP-nacnac)CaN(SiMe₃)₂(THF) (350 mg, 0.51 mmol) in 2 mL Hexan getropft. Beim Stehen über Nacht fielen aus dieser Lösung farblose, rechteckige Kristalle von (DIPP-

nacnac)CaNH(*i*-Pr)BH₃(THF) aus. Ausbeute: 233 mg, 0.39 mmol, 76 %. Elementaranalyse (%) berechnet für C₃₆H₆₀BCaN₃O (*M* = 601.77): C 71.85, H 10.05; gefunden C 71.36, H 9.64. ¹H{¹¹B} NMR (500 MHz, [Benzol-*d*₆], 20 °C): δ = 0.11 (m (br), 1H, NH), 0.75 (br, 6H, *i*-Pr), 1.24 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 12H, *i*-Pr), 1.30 (m, 4H, THF), 1.32 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 12H, *i*-Pr), 1.68 (s, 6H, Me Rückgrat), 1.71 (m (br), 3H, BH₃), 2.64 (m, 1H, (*i*-Pr)N), 3.23 (sept, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 4H, *i*-Pr), 3.79 (m, 4H, THF), 4.79 (s, 1H, H Rückgrat), 7.13-7.17 (m, 6H, Aryl). ¹¹B NMR (160 MHz, [Benzol-*d*₆], 20 °C): δ = -18.1 (q, ¹J(B,H) = 87.6 Hz). ¹³C NMR (75 MHz, [Benzol-*d*₆], 20 °C): δ = 24.6 (*i*-Pr), 24.9 (br, (*i*-Pr) N), 25.1 (Me Rückgrat), 25.3 (THF), 28.5 (*i*-Pr), 49.8 ((*i*-Pr)N), 69.9 (THF), 93.8 (Rückgrat), 124.0 (Aryl), 124.7 (Aryl), 141.7 (Aryl), 146.6 (Aryl), 166.0 (Rückgrat).

Synthese von [(DIPP-nacnac)Ca(THF)]₂{NH–BH–NH–BH₃}: Eine Lösung von (DIPP-nacnac)CaNH₂BH₃(THF)₂ (105 mg, 0.17 mmol) in 1.0 mL Benzol wurde für 16 Stunden auf 40 °C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch langsames Abkühlen einer konzentrierten Lösung in Hexan auf -30 °C auskristallisiert. Ausbeute: 40 mg, 0.04 mmol, 43 %. Elementaranalyse (%) berechnet für C₆₆H₁₀₄B₂Ca₂N₆O₂ (*M* = 1115.39): C 71.07, H 9.40; gefunden C 70.66, H 9.28. ¹H{¹¹B} NMR (500 MHz, [Toluol-*d*₈], 20 °C): δ = 1.09 (d (br), ³J(H,H) = 4.4 Hz, 3H, BH₃), 1.15 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 12H, *i*-Pr), 1.16 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 24H, *i*-Pr), 1.20 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 12H, *i*-Pr), 1.43 (m, 8H, THF), 1.62 (s, 12H, Me Rückgrat), 1.69 (s (br), 1H, NH), 2.48 (s (br), 1H, NH), 3.06 (sept, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 4H, *i*-Pr), 3.08 (sept, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 4H, *i*-Pr), 3.51 (m, 8H, THF), 3.74 (br, 1H, BH), 4.70 (s, 1H, H Rückgrat) 6.99-7.07 (m, 12H, Aryl). ¹¹B NMR (160 MHz, [Toluol-*d*₈], 20 °C): δ = -22.8 (q, ¹J(B,H) = 83.3 Hz, BH₃). ¹³C NMR (75 MHz, [Toluol-*d*₈], 20 °C): δ = 24.5 (*i*-Pr), 24.6 (*i*-Pr), 24.7 (*i*-Pr), 24.8 (*i*-Pr), 25.0 (*i*-Pr), 25.5 (Me Rückgrat), 28.4 (THF), 69.4 (THF), 93.9 (Rückgrat), 123.5 (Aryl), 123.6 (Aryl) 124.3 (Aryl), 141.6 (Aryl), 141.9 (Aryl), 147.0 (Aryl), 165.2 (Rückgrat).

Synthese von [(DIPP-nacnac)Ca]₂{N(Me)–BH–N(Me)–BH₃}(THF)]: Eine Lösung von (DIPP-nacnac)CaNH(Me)BH₃(THF) (151 mg, 0.26 mmol) in 10 mL Benzol wurde über Nacht bei Raumtemperatur und anschließend nochmals 3 Stunden bei 60 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch

langsames Abkühlen auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus einer Hexanlösung auskristallisiert. Ausbeute: 75 mg, 0.070 mmol, 54 %. Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{64}\text{H}_{100}\text{B}_2\text{Ca}_2\text{N}_6\text{O}$ ($M = 1071.30$): C 71.75, H 9.41; gefunden C 71.58, H 9.72. $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (300 MHz, [Benzol- d_6], $20\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 1.16$ (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 12H, *i*-Pr), 1.17 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 24H, *i*-Pr), 1.19 (br, 3H, BH_3), 1.28 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 12H, *i*-Pr), 1.34 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 24H, *i*-Pr), 1.40 (m, 4H, THF), 1.59 (s, 3H, N(Me)), 1.61 (s, 12H, Me Rückgrat), 2.21 (s, 3H, N(Me)), 3.10 (sept, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 4H, *i*-Pr), 3.11 (sept, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 4H, *i*-Pr), 3.53 (m, 4H, THF), 4.40 (br, 1H, BH), 4.78 (s, 2H, H Rückgrat), 6.99-7.07 (m, 12H, Aryl). ^{11}B NMR (160 MHz, [Benzol- d_6], $20\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -19.8$ (q, $^1\text{J}(\text{B},\text{H}) = 84.1\text{ Hz}$, BH_3). ^{13}C NMR (75 MHz, [Benzol- d_6], $20\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 24.5$ (*i*-Pr), 24.6 (*i*-Pr), 24.9 (*i*-Pr), 24.9 (*i*-Pr), 25.0 (*i*-Pr), 25.6 (Me Rückgrat), 28.6 (*i*-Pr), 28.7 (THF), 37.5 (N(Me)), 41.3 (N(Me)), 70.0 (THF), 94.5 (Rückgrat), 123.8 (Aryl), 124.1 (Aryl), 124.6 (Aryl), 141.7 (Aryl), 142.2 (Aryl), 147.2 (Aryl), 165.9 (Rückgrat).

Synthese von $[\{(\text{DIPP-nacnac})\text{Ca}\}_2\{\text{N}(\text{i-Pr})\text{--BH--N}(\text{i-Pr})\text{--BH}_3\}(\text{THF})]$: Eine Lösung von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}(\text{i-Pr})\text{BH}_3(\text{THF})$ (120 mg, 0.20 mmol) in 3.2 mL Benzol wurde auf vier J. Young-NMR-Röhrchen verteilt und in den abgeschlossenen Röhrchen für eine Stunde auf $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Danach wurden die Lösungen wieder vereint und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Farblose Blöcke von $[\{(\text{DIPP-nacnac})\text{Ca}\}_2\{\text{N}(\text{i-Pr})\text{--BH--N}(\text{i-Pr})\text{--BH}_3\}(\text{THF})]$ wurde durch langsames Abkühlen einer Hexanlösung auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten. Ausbeute: 60 mg, 0.053 mmol, 53 %. Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{68}\text{H}_{108}\text{B}_2\text{Ca}_2\text{N}_6\text{O}$ ($M = 1127.40$): C 72.44, H 9.66; gefunden C 71.82, H 9.66. $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (300 MHz, [Benzol- d_6], $20\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 0.48$ (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.3\text{ Hz}$, 6H, N(*i*-Pr)), 1.20 (br, 3H, BH_3), 1.22 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.5\text{ Hz}$, 24H, *i*-Pr), 1.23 (br, 24H, *i*-Pr), 1.38 (m, 4H, THF), 1.63 (s, 12H, Me Rückgrat), 1.68 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 6H, N(*i*-Pr)), 2.55 (sept, 1H, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.3\text{ Hz}$, N(*i*-Pr)), 3.20 (m, 8H, *i*-Pr), 3.57 (sept, 1H, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.3\text{ Hz}$, N(*i*-Pr)), 3.69 (m, 4H, THF), 4.61 (br, 1H, BH), 4.75 (s, 2H, H Rückgrat), 7.09-7.13 (m, 12H, Aryl). ^{11}B NMR (160 MHz, [Benzol- d_6], $20\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -20.1$ (q, $^1\text{J}(\text{B},\text{H}) = 83.2\text{ Hz}$, BH_3). ^{13}C NMR (75 MHz, [Benzol- d_6], $20\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 23.3$ (N(*i*-Pr)), 24.3 (*i*-Pr), 24.7 (N(*i*-Pr)), 25.0 (*i*-Pr), 25.3 (*i*-Pr), 28.5 (Me Rückgrat), 26.0 (THF), 51.9 (N(*i*-Pr)), 53.0 (N(*i*-Pr)), 69.9 (THF), 93.9 (Rückgrat), 123.9 (Aryl), 124.1 (Aryl), 124.8 (Aryl), 141.7 (Aryl), 142.0 (Aryl), 146.8 (Aryl), 166.3 (Rückgrat).

Synthese von (DIPP-nacnac)CaN(DIPP)=BH₂(THF): Eine Lösung von (DIPP-nacnac)CaNH(DIPP)BH₃(THF) (400 mg, 0.56 mmol) in 6.0 mL THF wurde auf fünf J. Young-NMR-Röhrchen verteilt und in den abgeschlossenen Röhrchen für 4.5 Stunden auf 120 °C erhitzt. Danach wurden die Lösungen vereinigt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der ölige Rückstand wurde in 6 mL Hexan aufgenommen und (DIPP-nacnac)CaN(DIPP)=BH₂(THF) durch langsames Abkühlen dieser Lösung auf –30 °C als farblose Blöcke auskristallisiert. Ausbeute: 282 mg, 0.39 mmol, 71 %. Elementaranalyse (%) berechnet für C₄₅H₆₈BCaN₃O (*M* = 717.93): C 75.28, H 9.55; gefunden C 74.71, H 9.27. ¹H{¹¹B} NMR (500 MHz, [Benzol-*d*₆], 20 °C): δ = 1.12 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 12H, *i*-Pr N(DIPP)BH₂), 1.14 (m, 4H, THF), 1.22 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 12H, *i*-Pr), 1.16 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 12H, *i*-Pr), 1.24 (br, 12H, *i*-Pr N(DIPP)BH₂), 1.68 (s, 6H, Me Rückgrat), 2.78 (sept, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 2H, *i*-Pr N(DIPP)BH₂), 3.26 (br, 4H, *i*-Pr), 3.45 (m, 4H, THF), 4.73 (br, 1H, BH₂), 4.81 (s, 1H, H Rückgrat), 4.98 (br, 1H, BH₂), 6.98 (t, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 1H, N(DIPP)BH₂), 7.13-7.17 (m, 8H, Aryl). ¹¹B NMR (160 MHz, [Benzol-*d*₆], 20 °C): δ = 30.4 (br, BH₂). ¹³C NMR (75 MHz, [Benzol-*d*₆], 20 °C): δ = 24.5 (*i*-Pr), 24.6 (*i*-Pr), 24.6 (Me Rückgrat), 25.1 (THF), 25.1 (*i*-Pr), 28.5 (*i*-Pr), 69.7 (THF), 94.3 (Rückgrat), 120.7 (Aryl), 123.0 (Aryl), 124.6 (Aryl), 125.5 (Aryl), 138.3 (Aryl), 142.3 (Aryl), 146.7 (Aryl), 155.2 (Aryl), 166.7 (Rückgrat).

Generelle Vorschrift für die Versuche zur Rehydrogenierung von (DIPP-nacnac)CaN(DIPP)BH₂(THF): (DIPP-nacnac)CaN(DIPP)BH₂(THF) (80-100 mg, 0.11-0.13 mmol) wurde in 2 mL deuteriertem Lösungsmittel (Benzol-*d*₆ oder THF-*d*₈) gelöst. Zu dieser Lösung wurde der Katalysator gegeben (5-20 mol%, bezogen auf die eingesetzte Menge des Calciumborylamid-Komplexes) und ein ¹H NMR-Spektrum der Lösung aufgenommen. Anschließend wurde die Lösung über eine Kanüle unter Argon-Gegenstrom in einen Stahlreaktor mit Magnetrührer gegeben und der Wasserstoffdruck langsam auf *p*(H₂) = 100 bar eingestellt. Danach wurde der Reaktor verschlossen und die Reaktion über Nacht gerührt. Teilweise wurde der Reaktor mit Hilfe eines Ölbad auf 100 °C erwärmt. Nach beendeter Reaktion wurde der Reaktor stehen gelassen bis er sich auf Raumtemperatur abgekühlt hatte. Dann wurde vorsichtig der Wasserstoffdruck abgelassen. Mit Hilfe einer Kanüle wurde unter Argon-Gegenstrom eine Probe der Reaktionslösung entnommen und durch NMR-Spektroskopie analysiert Als Kata-

lysatoren wurden eingesetzt: TiCl_3 , TiCl_4 , ZrCl_4 , $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ und $[\text{Cp}_2\text{Zr}]$, sowie das frustrierte Lewisäure-Lewisbase-Paar $(t\text{-Bu})_3\text{P/B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und Pd/C (10 %). TiCl_3 , TiCl_4 , ZrCl_4 , $(t\text{-Bu})_3\text{P}$ und Pd/C (10 %) sind käuflich erhältlich und wurden ohne weitere Behandlung eingesetzt. $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ wurde, bevor es eingesetzt werden konnte, durch Sublimation gereinigt. $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ und $[\text{Cp}_2\text{Zr}]$ wurden *in situ* durch Reaktion von $[\text{Cp}_2\text{MCl}_2]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) mit zwei Äquivalenten $n\text{-BuLi}$ erzeugt.^[19, 20, 43-45]

Stöchiometrische Reaktion von (DIPP-nacnac)CaN(DIPP)BH₂(THF) mit [(*t*-Bu)₃PH]⁺[HB(C₆F₅)₃]⁻: (DIPP-nacnac)CaN(DIPP)=BH₂(THF) (15 mg, 0.021 mmol) wurde im NMR-Röhrchen in 0.5 mL Benzol-*d*₆/THF-*d*₈ (5/2) gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine äquimolare Menge [(*t*-Bu)₃PH]⁺[HB(C₆F₅)₃]⁻ (15 mg, 0.021 mmol) gegeben und die Reaktion durch ¹H NMR-Spektroskopie verfolgt. Das ¹H NMR-Spektrum zeigte bereits direkt nach Zugabe des Phosphoniumborates vollständige Protonierung des DIPP-nacnac-Liganden (deutlich erkennbar am charakteristischen Signal des NH-Protons bei 12.45 ppm).

Synthese und thermischer Zerfall von Ca[NH(DIPP)BH₃]₂: Ca[*para*-(*t*-Bu)-Benzyl]₂(THF)₄ (310 mg, 0.50 mmol) und NH₂(DIPP)BH₃ (190 mg, 0.99 mmol) wurden in 5.0 mL Benzol und 3.0 mL THF gelöst. Dabei entsteht direkt Ca[NH(DIPP)BH₃]₂, welches durch NMR-Spektroskopie charakterisiert werden konnte. Bei leichtem Erhitzen der Lösung war Wasserstoffentwicklung erkennbar (Signal bei 4.45 ppm im ¹H NMR-Spektrum). Die Lösung wurde 4 Tage bei 30 °C stehen gelassen und danach das Lösungsmittel komplett abgezogen. Vom Rückstand wurde eine Probe entnommen und NMR-spektroskopisch untersucht. Im ¹¹B NMR-Spektrum sind neben mehreren nicht identifizierbaren Produkten Ca(BH₄)₂-Spezies und die Verbindung Ca{HB[N(DIPP)]₂}(THF)₄ sichtbar.

Ca[NH(DIPP)BH₃]₂: ¹H{¹¹B} NMR (500 MHz, [THF-*d*₈], 20 °C): $\delta = 1.15$ (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 24H, *i*-Pr), 1.84 (d, ³J(H,H) = 4.0 Hz, 3H, BH₃), 2.75 (q, ³J(H,H) = 4.0 Hz, 2H, NH), 3.24 (sept, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 4H, *i*-Pr), 7.13-7.17 (m, 6H, Aryl). ¹¹B NMR (160 MHz, [THF-*d*₈], 20 °C): $\delta = -16.4$ (q, ¹J(B,H) = 80.6 Hz, BH₃). ¹³C NMR (75 MHz, [THF-*d*₈], 20 °C): $\delta = 24.8$ (*i*-Pr), 28.7 (*i*-Pr), 119.3 (Aryl), 123.4 (Aryl), 138.8 (Aryl), 151.3 (Aryl).

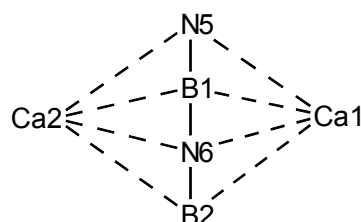
Ca(BH₄)₂-Spezies: ¹H{¹¹B} NMR (500 MHz, [THF-*d*₈], 20 °C): $\delta = -0.21$ (s, 8H, BH₄); ¹¹B NMR (160 MHz, [THF-*d*₈], 20 °C): $\delta = -36.8$ (quint, ¹J(B,H) = 82.1 Hz, BH₄).

Ca{HB[N(DIPP)]₂}(THF)₄: Die Kristalle von Ca{HB[N(DIPP)]₂}(THF)₄ wurden bei einer Reaktion im NMR-Röhrchen erhalten: Ca[*para*-(*t*-Bu)-Benzyl]₂(THF)₄ (20 mg, 0.032 mmol) und NH₂(DIPP)BH₃ (12 mg, 0.063 mmol) wurden in 0.3 mL Benzol-*d*₆ und 0.2 mL THF-*d*₈ gelöst. Im ¹H NMR-Spektrum wurde die Vollständigkeit der Reaktion zu Ca[NH(DIPP)BH₃]₂ untersucht und dann die Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde in 0.2 mL THF und 0.1 mL Hexan aufgenommen und die Lösung bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach 2 Tagen konnten so einige farblose Kristalle von Ca{HB[N(DIPP)]₂}(THF)₄ isoliert und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Die NMR-Daten der Verbindung sind in der Doktorarbeit von Dirk F.-J. Piesik beschrieben.^[53]

Technische Details der quantenchemischen Berechnungen:^[56] Die Geometrien des gesamten Systems und der zwei Modellsysteme wurden ohne Symmetriestriktionen unter Verwendung strikter Konvergenzkriterien auf dem Dichte-Funktional-Niveau (DFT) und für die Modellsysteme auch zusätzlich mit der Møller-Plessett-Theorie zweiter Ordnung (MP2) berechnet. In den DFT-Rechnungen wurde das BLYP-Funktional^[57-61] in Verbindung mit der „resolution-of-the-identity“-Näherung (RI-Näherung) der Coulombintegrale^[62, 63] benutzt. In den MP2-Rechnungen wurde die RI-Näherung für den Beitrag der Elektronenkorrelation benutzt, wobei nur Anregungen aus den Valenzorbitalen berücksichtigt wurden. Auf beiden theoretischen Niveaus wurden die Orbitale der Modellsysteme mit Ausnahme von Ca durch den TZV2P-Basissatz repräsentiert, der aus einem Triple-Zeta-Valenz-Satz^[64] und Polarisationsfunktionen aus Dunning's cc-pVTZ-Satz^[65, 66] besteht. Bei Ca wurde ein 2p1d-Polarisationsfunktionsatz verwendet.^[67] Im Fall des gesamten Systems wurde der Basissatz der Atome, die nicht zum zentralen [(BH₃-NH-BH=NH)Ca₂]²⁺-Teil des Moleküls gehören, auf den verwandten TZVP-Basissatz reduziert. Dieser besitzt denselben Valenzorbitalteil, aber kleinere Sätze von Polarisationsfunktionen als der TZVPP-Basissatz^[64] (1p anstatt von 2p1d für H, 1d anstatt von 2d1f für C, N, und O). Die Coulomb-^[62, 63] und MP2-^[68, 69] density-fitting-Basissätze wurden für die Berechnungen innerhalb der RI-Näherung angewendet. Alle Berechnungen wurden mit dem Turbomole V5.7 Programmpaket^[70]

^{71]} durchgeführt. Mit diesem Programm wurde außerdem die Verifizierung der berechneten Strukturen als Minima auf dem BLYP/TZVPP-Niveau und die Extraktion der harmonischen Nullpunktsenergie-Korrekturen (ZPE) aus numerischen Berechnungen der zweiten Ableitungen, unter Benutzung analytischer Gradienten in einer zentralen Differenzformel, durchgeführt. Für die Modellsysteme wurde eine Natural-Bond-Orbital-Analyse (NBO)^[72] mit einer Natural-Population-Analyse (NPA) von Partialladungen auf dem BLYP/TZVPP-Niveau, ohne Anwendung der RI-Näherung, mit dem Gaussian 03 Programm^[73] durchgeführt.

Alle gezeigten Resultate beziehen sich auf die folgende Anordnung der Atome in der zentralen Einheit:



Die XYZ-Koordinaten (Å) der optimierten Spezies (MP2/TZVPP bzw. BLYP/TZVPP) sind in den electronic supplementary information (ESI) zum Artikel mit der DOI: 10.1002/anie.200804657 enthalten und können gebührenfrei über das Internet unter der Adresse: <http://www3.interscience.wiley.com/journal/121496369/supinfo> erhalten werden. Alle weiteren Daten sind in Tabelle 5-6 bis Tabelle 5-9 enthalten. Die berechneten Strukturen (BLYP/TZVPP) von $[\{(DIPP-nacnac)Ca(THF)\}_2\{HN-BH-NHBH_3\}]$, $[CaCl]_2[HN-BH-NH-BH_3]$ und $[CaCl]_2[HN-BH_2-NH-BH_2]$ sind in Abbildung 5-4 dargestellt.

Tabelle 5-6: Bindungslängen (Å) und -winkel (°) (Modell bezieht sich auf Komplexe mit Chlorid-Liganden, gesamtes System auf Komplexe mit dem DIPP-nacnac-Ligand).

[BH ₃ -NH-BH-NH] ²⁻ -Isomer:					[BH ₂ -NH-BH ₂ -NH] ²⁻ -Isomer:	
	Modell	Modell	gesamtes System	gesamtes System	Modell	Modell
	MP2/ TZVPP	BLYP/ TZVPP	BLYP/ TZVPP	Kristall- struktur	MP2/ TZVPP	BLYP/ TZVPP
B2-N6	1.561	1.570	1.562	1.593	1.397	1.400
N6-B1	1.454	1.460	1.444	1.451	1.621	1.639
B1-N5	1.429	1.435	1.431	1.419	1.547	1.553
B2-N6-B1	126.6	127.3	126.2	122.3	125.1	124.8
N6-B1-N5	115.1	115.0	116.3	115.7	107.5	107.8
Torsion	30.5	30.4	22.0	36.9	66.0	70.2
Ca2-B2	2.856	2.835	2.902	2.905	3.313	3.258
B2-Ca1	2.774	2.757	3.138	2.907	3.343	3.374
Ca2-N6	2.554	2.513	2.616	2.620	2.622	2.575
N6-Ca1	3.257	3.225	3.391	3.391	3.437	3.441
Ca2-B1	2.746	2.699	2.762	2.820	2.837	2.832
B1-Ca1	3.064	3.037	3.040	3.052	2.722	2.690
Ca2-N5	2.515	2.473	2.637	2.499	2.351	2.311
N5-Ca1	2.430	2.394	2.450	2.430	2.358	2.323

Tabelle 5-7: Energien (Gesamtenergien in Hartree, Energiedifferenzen auch in kcal·mol⁻¹).

Energien	[BH ₃ -NH-BH-NH] [CaCl] ₂	[BH ₂ -NH-BH ₂ -NH] [CaCl] ₂	Differenz	
			[H]	[kcal·mol ⁻¹]
MP2/ TZVPP	-2435.814940906	-2435.767925471	0.047015435	29.50
BLYP/ TZVPP	-2438.741253709	-2438.697204685	0.044049024	27.64
ZPE				
BLYP/TZVPP	0.0789604	0.0770489	-0.0019115	-1.20

Die Energie des Gesamtsystems wurde bestimmt: -4461.247470774 Hartree (BLYP/TZVPP).

Tabelle 5-8: Ladungen der Natural-Population-Analyse (BLYP/TZVPP). Ein Symbol wie "B2+3H" bezieht sich auf die Summe der Partialladungen auf dem B2-Atom und den chemisch gebundenen H-Atomen.

[BH ₃ -NH-BH-NH][CaCl] ₂		[BH ₂ -NH-BH ₂ -NH][CaCl] ₂	
B2	-0.26706	B2	0.38699
B2+3H	-0.53446	B2+2H	0.17407
N6	-1.10696	N6	-1.07583
N6+H	-0.70336	N6+H	-0.67565
B1	0.49896	B1	0.09799
B1+H	0.43891	B1+2H	-0.12607
N5	-1.44693	N5	-1.57687
N5+H	-1.06697	N5+H	-1.21136
Ca2	1.83009	Ca2	1.81125
Ca2+Cl	0.94014	Ca2+Cl	0.91670
Ca1	1.81462	Ca1	1.81671
Ca1+Cl	0.92575	Ca1+Cl	0.92230

Tabelle 5-9: Natural-Bond-Orbital-Analyse (BLYP/TZVPP). Besetzungszahlen in Klammern angegeben.

[BH ₃ -NH-BH-NH][CaCl] ₂	[BH ₂ -NH-BH ₂ -NH][CaCl] ₂
Einfachbindung von B2 zu N6 (1.98181)	Doppelbindung von B2 zu N6 (1.99145; 1.95476)
Einfachbindung von N6 zu B1 (1.98619)	Einfachbindung von N6 zu B1 (1.97940)
Doppelbindung von B1 zu N5 (1.99115; 1.96332)	Einfachbindung von B1 zu N5 (1.99047)
ein freies Elektronenpaar an N6 (1.75113)	zwei freie Elektronenpaare an N5 (1.91935; 1.87835)
ein freies Elektronenpaar an N5 (1.92221)	Einfachbindungen zu allen H-Atomen
Einfachbindungen zu allen H-Atomen	keine Bindung zu Ca oder Cl
keine Bindung zu Ca oder Cl	keine Bindung zwischen Ca und Cl
keine Bindung zwischen Ca und Cl	

Kristallstrukturanalyse von (DIPP-nacnac)CaNH₂BH₃(THF)₂: Ein kokristallisiertes, stark fehlgeordnetes Toluol-Molekül befand sich in der asymmetrischen Einheit und wurde mit der SQUEEZE-Funktion entfernt. Die H-Atome, mit Ausnahme der H-Atome der NH₂BH₃-Gruppe, wurden auf berechnete, ideale Positionen gesetzt. Die H-Atome der NH₂BH₃-Gruppe konnten in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und isotrop verfeinert werden.

Kristallstrukturanalyse von {(DIPP-nacnac)Ca(THF)}₂{NH-BH-NH-BH₃}: In der asymmetrischen Einheit befanden sich zwei kokristallisierte, stark fehlgeordnete,

THF-Moleküle, die mit der SQUEEZE-Funktion entfernt wurden. Die H-Atome wurden auf berechnete, ideale Positionen gesetzt. Die H-Atome konnten auf Grund der Fehlordnung der zentralen B–N–B–N-Einheit nicht gefunden werden. Da die Positionen der H-Atome in diesem Fragment nicht zweifelsfrei bestimmt werden konnten, wurden die H-Atome nicht in die finale Verfeinerung mit einbezogen.

Kristallstrukturanalyse von (DIPP-nacnac)CaNH(Me)BH₃(THF): Das NH(Me)–BH₃[–]-Anion ist über zwei Positionen fehlgeordnet (Verhältnis 56/44). Die H-Atome wurden auf berechnete, ideale Positionen gesetzt.

Kristallstrukturanalyse von [{(DIPP-nacnac)Ca}₂]{N(Me)–BH–N(Me)–BH₃}(THF)}]: Zwei kokristallisierte, stark fehlgeordnete THF-Moleküle befanden sich in der asymmetrischen Einheit und wurden mit der SQUEEZE-Funktion entfernt. Die H-Atome, mit Ausnahme der H-Atome der [N(Me)–BH–N(Me)–BH₃]^{2–}-Einheit, wurden auf berechnete, ideale Positionen gesetzt. Die H-Atome der [N(Me)–BH–N(Me)–BH₃]^{2–}-Einheit konnten in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und isotrop verfeinert werden.

Kristallstrukturanalyse von (DIPP-nacnac)CaNH(Me)BH₃(THF): Der THF-Ligand und das NH(*i*-Pr)BH₃[–]-Ion sind über zwei Positionen fehlgeordnet, die durch die kristallographische Symmetrie zueinander in Beziehung stehen (Spiegelbilder). Einige der H-Atome (darunter auch die NH- und BH₃-H-Atome) konnten in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und isotrop verfeinert werden. Die Anderen wurden auf berechnete, ideale Positionen gesetzt.

Kristallstrukturanalyse von (DIPP-nacnac)CaNH(DIPP)BH₃(THF): Eines der Atome im THF-Ring war fehlgeordnet und wurde mit Hilfe eines Fehlordnungsmodell verfeinert. Die H-Atome, mit Ausnahme der H-Atome der NH- und BH₃-Gruppe, wurden auf berechnete, ideale Positionen gesetzt. Die H-Atome der NH- und BH₃-Gruppen konnten in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und isotrop verfeinert werden.

Kristallstrukturanalyse von [{(DIPP-nacnac)Ca}₂]{N(*i*-Pr)–BH–N(*i*-Pr)–BH₃}(THF)}]: Die H-Atome konnten in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und isotrop verfeinert werden.

Kristallstrukturanalyse von (DIPP-nacnac)CaN(DIPP)=BH₂(THF): Eines der Atome des THF-Liganden war über zwei Positionen fehlgeordnet, die durch die kristallographische Symmetrie zueinander in Beziehung stehen (Spiegelbilder). Die H-Atome, mit Ausnahme der H-Atome der BH₂-Gruppe, wurden auf berechnete, ideale Positionen gesetzt. Die H-Atome der BH₂-Gruppe konnten in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und isotrop verfeinert werden.

Die Kristallstrukturdaten der Verbindungen sind in Tabelle 5-10 angegeben.

Tabelle 5-10: Kristallstrukturdaten der Verbindungen.

Verbindung	(DIPP-nacnac)Ca-NH ₂ BH ₃ (THF) ₂	[{(DIPP-nacnac)Ca(THF)} ₂ {NH-BH-NH-BH ₃ }]	(DIPP-nacnac)Ca-NH(Me)BH ₃ (THF)
Formel	C ₃₇ H ₆₂ BCaN ₃ O ₂	C ₆₆ H ₉₈ B ₂ Ca ₂ N ₆ O ₂	C ₃₄ H ₅₆ BCaN ₃ O
<i>M</i>	631.80	1190.30	573.72
Größe (mm ³)	0.3 x 0.3 x 0.4	0.3 x 0.4 x 0.5	0.5 x 0.5 x 0.5
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> (Å)	12.6798(7)	14.7695(6)	9.4088(9)
<i>b</i> (Å)	20.2834(12)	21.2212(8)	16.6084(16)
<i>c</i> (Å)	16.0721(9)	24.4116(10)	11.8063(12)
α	90	90	90
β	103.964(3)	97.038(2)	109.186(5)
γ	90	90	90
<i>V</i> (Å ³)	4016.1(4)	7593.6(5)	1742.4(3)
<i>Z</i>	4	4	2
ρ (g·cm ⁻³)	1.045	1.096	1.094
μ (MoK α) (mm ⁻¹)	0.188	0.189	0.189
<i>T</i> (°C)	−100	−100	−100
θ (max)	25.4	28.3	30.6
Refl. total, unabhängig	63129, 7315	177697, 18876	28095, 9973
<i>R</i> _{int}	0.094	0.073	0.036
Gef. Refl. (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	5074	13270	8164
Parameter	427	729	369
<i>R</i> ₁	0.0550	0.0568	0.0497
<i>wR</i> ₂	0.1498	0.1731	0.1267
GOF	1.11	1.07	1.10
min/max Rest e-Dichte (e·Å ⁻³)	−0.38/0.38	−0.54/0.86	−0.36/0.55

Tabelle 5-10: Kristallstrukturdaten der Verbindungen.

Verbindung	[{(DIPP-nacnac)Ca} ₂ {N(Me)–BH–N(Me)– BH ₃ }(THF)]	(DIPP-nacnac)Ca-NH(<i>i</i> - Pr)BH ₃ (THF)	(DIPP-nacnac)Ca- NH(DIPP)BH ₃ (THF)
Formel	C ₆₄ H ₁₀₀ B ₂ Ca ₂ N ₆ O	C ₃₆ H ₆₀ BCaN ₃ O	C ₄₅ H ₇₀ BCaN ₃ O
<i>M</i>	1071.30	601.76	719.93
Größe (mm ³)	0.3 x 0.4 x 0.6	0.3 x 0.4 x 0.5	0.2 x 0.2 x 0.4
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>Pbcn</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> (Å)	14.7448(4)	16.5823(15)	11.9746(6)
<i>b</i> (Å)	23.4653(6)	17.0572(15)	22.8411(12)
<i>c</i> (Å)	24.4447(6)	26.097(3)	17.0308(8)
α	90	90	90
β	95.750(1)	90	106.287(3)
γ	90	90	90
<i>V</i> (Å ³)	7726.6(4)	7381.5(13)	4471.2(4)
<i>Z</i>	4	8	4
ρ (g·cm ⁻³)	1.045	1.083	1.069
μ (MoK α) (mm ⁻¹)	0.183	0.199	0.174
<i>T</i> (°C)	–100	–100	–100
θ (max)	28.3	29.6	27.6
Refl. total, unabhängig <i>R</i> _{int}	175365, 19219 0.048	269701, 10356 0.094	94907, 10191 0.128
Gef. Refl. (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	13780	8336	6687
Parameter	736	558	490
<i>R</i> ₁	0.0582	0.0785	0.0608
<i>wR</i> ₂	0.1643	0.1921	0.1594
GOF	1.05	1.13	1.03
min/max Rest e-Dichte (e·Å ⁻³)	–0.32/0.38	–0.39/0.86	–0.49/0.39

Tabelle 5-10: Kristallstrukturdaten der Verbindungen.

Verbindung	$[\{(DIPP-nacnac)Ca\}]_2\{N(i-Pr)-BH-N(i-Pr)-BH_3\}(THF)]$	$(DIPP-nacnac)Ca-N(DIPP)BH_2(THF)$
Formel	$C_{68}H_{108}B_2Ca_2N_6O$	$C_{45}H_{68}BCaN_3O$
M	1127.39	717.91
Größe (mm ³)	0.3 x 0.3 x 0.3	0.5 x 0.4 x 0.3
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1/c$	$Pbcm$
a (Å)	11.9152(4)	11.1390(3)
b (Å)	18.0011(6)	18.6226(4)
c (Å)	31.6183(9)	21.2712(5)
α	90	90
β	92.026(2)	90
γ	90	90
V (Å ³)	6777.5(4)	4412.44(18)
Z	4	4
ρ (g.cm ⁻³)	1.105	1.081
μ (Mo $K\alpha$) (mm ⁻¹)	0.212	0.177
T (°C)	-150	-80
θ (max)	24.8	28.9
Refl. total, unabhängig	112080, 11553	81060, 5952
R_{int}	0.084	0.047
Gef. Refl. ($I > 2\sigma(I)$)	8938	4879
Parameter	1144	258
R_1	0.0498	0.0429
wR_2	0.1144	0.1144
GOF	1.08	1.05
min/max Rest e-Dichte (e.Å ⁻³)	-0.29/0.37	-0.37/0.43

5.7 Literaturangaben

- [1] L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* **2001**, 314, 353.
- [2] J. A. Turner, *Science* **2004**, 305, 972.
- [3] W. Grochala, P. P. Edwards, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1283.
- [4] M. S. Dresselhaus, G. Crabtree, M. Buchanan, *Basic Research Needs for the Hydrogen Economy*, 2nd ed., Office of Science, U.S. Department of Energy, Washington, DC, **2003**.
- [5] M. Jacoby, *Chem. Eng. News* **2005**, 83, 42.
- [6] C. O. Areán, *Chem. Commun.* **2008**, 668.
- [7] T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8116.
- [8] F. H. Stephens, R. T. Baker, M. H. Matus, D. J. Grant, D. A. Dixon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 746.
- [9] F. H. Stephens, V. Pons, T. R. Baker, *Dalton Trans.* **2007**, 2613.
- [10] M. E. Bluhm, M. G. Bradley, R. Butterick, U. Kusari, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7748.
- [11] J. Li, S. M. Kathmann, G. Schenter, M. Gutowski, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 3294.
- [12] V. S. Nguyen, M. H. Matus, D. J. Grant, M. T. Nguyen, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 8844.
- [13] W. R. Nutt, M. L. McKee, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 7633.
- [14] C. R. Miranda, G. Ceder, *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 184703.
- [15] M. G. Hu, R. A. Geanangel, W. W. Wendlandt, *Thermochim. Acta* **1978**, 23, 249.
- [16] B. F., J. Baumann, J.-R. I. K., G. Leitner, *Thermochim. Acta* **2002**, 391, 159.
- [17] D. A. Dixon, M. H. Matus, K. D. Anderson, D. M. Camaioni, T. Autrey, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 4411.
- [18] G. Wolf, J. Baumann, F. Baitalow, F. P. Hoffmann, *Thermochim. Acta* **2000**, 343, 19.
- [19] T. J. Clark, K. Lee, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 8634.
- [20] C. A. Jaska, K. Temple, A. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9424.
- [21] Z. Xiong, C. K. Yong, G. Wu, P. Chen, W. Shaw, A. Karkamkar, T. Autrey, M. O. Jones, S. R. Johnson, P. P. Edwards, W. I. F. David, *Nature Materials* **2008**, 7, 138.
- [22] H. V. K. Diyabalanage, R. P. Shrestha, B. L. Scott, T. A. Semelsberger, M. E. Bowden, B. L. Davis, A. K. Burrell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 119, 9153.
- [23] H. Wu, W. Zhou, T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14834.
- [24] B. L. Dietrich, K. I. Goldberg, D. M. Heinekey, T. Autrey, J. C. Linehan, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 8583.
- [25] H. Nöth, A. Troll, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 17, 3524.
- [26] S. Harder, J. Brettar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3474.
- [27] J. Spielmann, S. Harder, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 8928.
- [28] W. T. Klooster, T. F. Koetzle, P. E. M. Siegbahn, T. B. Richardson, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6337.
- [29] R. Boese, A. H. Maulitz, P. Stellberg, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1887.
- [30] H. Nöth, H. Fußstetter, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 3672.
- [31] J. Konu, M. S. Balakrishna, T. Chivers, T. W. Swaddle, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 2627.
- [32] A. Heine, D. Fest, D. Stalke, C. D. Habben, A. Meller, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 742.

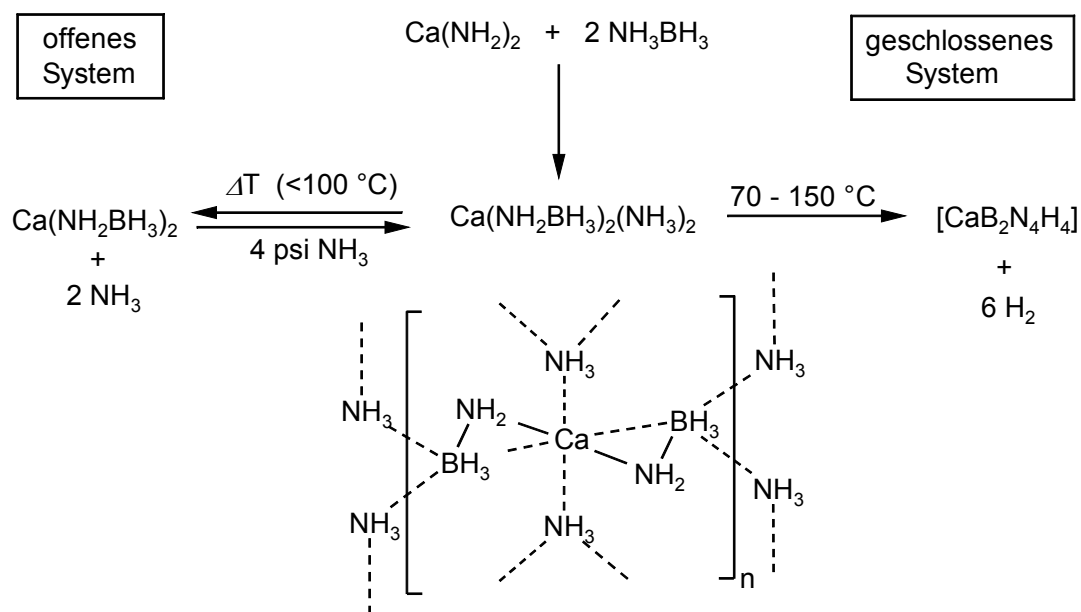
- [33] I. Marek, J.-F. Normant, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 3241.
- [34] D. Madec, J.-P. Férézou, *Tetrahedron Letters* **1997**, 38, 6657.
- [35] D.-L. Chen, C.-J. Li, *Tetrahedron Letters* **1996**, 37, 295.
- [36] P. V. Ramachandran, P. D. Gagare, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 7810.
- [37] B. L. Davis, D. A. Dixon, E. B. Garner, J. C. Gordon, M. H. Matus, B. Scott, F. H. Stephens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6812.
- [38] P. Paetzold, C. Pelzer, R. Boese, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 51.
- [39] R. A. Bartlett, H. Chen, H. V. R. Dias, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 446.
- [40] G. C. Welch, R. R. San Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, 314, 1124.
- [41] A. Staubitz, M. Besora, J. N. Harvey, I. Manners, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 5910.
- [42] D. J. Grant, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 12955.
- [43] T. J. Clark, C. A. Russell, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9582.
- [44] D. Pun, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Chem. Commun.* **2007**, 3297.
- [45] T. J. Clark, I. Manners, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 2849.
- [46] D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 3129.
- [47] A. E. Ashley, A. L. Thompson, D. O'Hare, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9839.
- [48] H. Wang, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Commun.* **2008**, 5966.
- [49] A. J. M. Miller, J. E. Bercaw, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1709.
- [50] G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1880.
- [51] E. Hanecker, H. Nöth, J. Moll, *Z. Naturforsch. B* **1983**, 38, 424.
- [52] T. Chivers, C. Fedorchuk, M. Copsey, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 897.
- [53] D. F.-J. Piesik, *Doktorarbeit*, Universität Duisburg-Essen, Essen, Germany, **2010**.
- [54] M. H. Chisholm, J. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6717.
- [55] S. Harder, S. Müller, E. Hübner, *Organometallics* **2004**, 23, 178.
- [56] *Quantenchemischen Berechnungen durchgeführt von Prof. Dr. G. Jansen.*
- [57] P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. (London)* **1929**, A 123, 714.
- [58] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, 81, 385.
- [59] S. Vosko, L. Wilk, M. Nussair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200.
- [60] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
- [61] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. A* **1988**, B 37, 785.
- [62] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 652.
- [63] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 119.
- [64] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5829.
- [65] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007.
- [66] J. Koput, J. Peterson, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 9595.
- [67] A. J. H. Wachters, *J. Chem. Phys.* **1970**, 52, 1033.
- [68] F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 119.
- [69] F. Weigend, M. Häser, M. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 294, 143.
- [70] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 183.
- [71] M. von Arnim, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 183.
- [72] E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, Version 3.1 ed.
- [73] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. M. Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M.

Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Revision C.02 ed., Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.

6 Synthese und Eigenschaften von Calciumamido-boran-Ammin-Komplexen

6.1 Einleitung

Die Metallamidoboran-Komplexe $M(\text{NH}_2\text{BH}_3)_n$ ($M = \text{Li}, \text{Na},^{[1]} \text{Ca}^{[2, 3]}$) können durch Reaktion der entsprechenden Metallhydride mit Ammoniakboran NH_3BH_3 hergestellt werden. Zur Synthese der Komplexe lassen sich aber auch die entsprechenden Metallamide $M(\text{NH}_2)_n$ einsetzen. LiNH_2BH_3 und NaNH_2BH_3 können aus den Metallamiden, sowohl in Lösung, als auch durch Festphasenreaktion einfach und hochrein dargestellt werden.^[4, 5] Bei der Festphasenreaktion des Calciumamids $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ mit NH_3BH_3 wird jedoch nicht der Calciumamidoboran-Komplex $\text{Ca}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$, sondern das Bis(ammin)addukt $\text{Ca}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ gebildet (Schema 6-1).^[6]



Schema 6-1: Darstellung, Struktur und thermischer Zerfall von $\text{Ca}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2(\text{NH}_3)_2$.

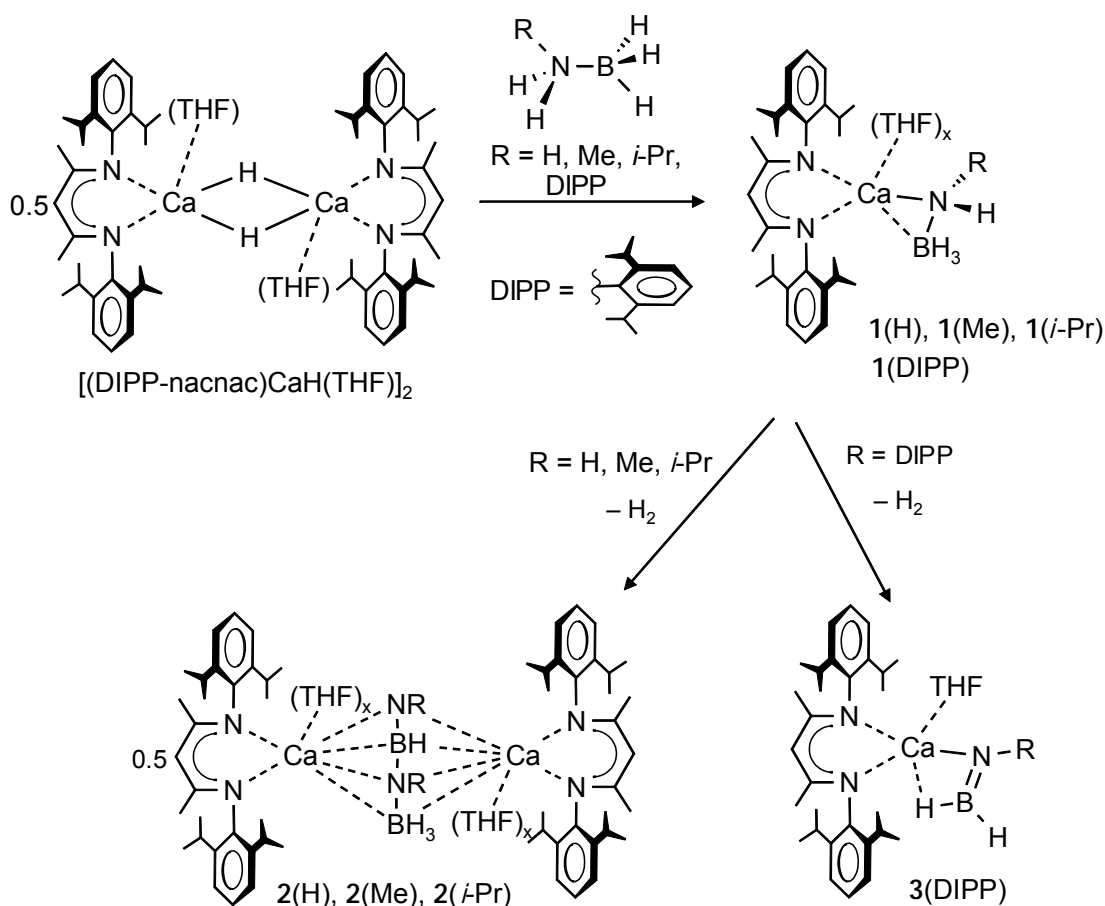
Im Festkörper zeigt diese Verbindung ein Netzwerk von $\text{N-H}\cdots\text{H-B}$ -Kontakten zwischen den hydridischen B-H -Wasserstoffatomen der Amidoboran-Ionen und den aciden N-H -Wasserstoffatomen der NH_3 -Liganden. In einem offenen System setzt die

Verbindung schon bei leicht erhöhten Temperaturen (50 bis 100 °C; Peak bei 73 °C) NH_3 frei und geht dabei vollständig in $\text{Ca}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$ über. Diese Reaktion ist reversibel und die NH_3 -Moleküle können durch Anlegen eines leichten NH_3 -Druckes wieder aufgenommen werden. Das entstandene NH_3 -freie $\text{Ca}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$ zerfällt wie erwartet bei weiterem Erhitzen über 120 °C unter Wasserstoffabgabe. Wird $\text{Ca}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ dagegen in einem geschlossenen System erhitzt, in dem NH_3 nicht entweichen kann, findet die Wasserstofffreisetzung schon ab 70 °C statt. Dabei wird hauptsächlich Wasserstoff freigesetzt. NH_3 konnte lediglich in geringen Mengen nachgewiesen werden. Im Temperaturbereich von 70 bis 150 °C lassen sich so aus $\text{Ca}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ 5.5 Äquivalente (entsprechend 8.2 Gew.-%) und bei Temperaturen bis 300 °C 5.9 Äquivalente Wasserstoff freisetzen. Daraus kann man schließen, dass die relativ aciden NH_3 -Protonen an der Wasserstofffreisetzung teilnehmen und NH_3 daher kaum im freigesetzten Gas vorhanden ist. Wie beim Zerfall der anderen Metallamidoboran-Komplexe ist der gebildete Wasserstoff frei von Borazin. Das dehydrogenierte Produkt ist wie bei der thermischen Zersetzung von $\text{Ca}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$ ein weißer, unlöslicher, amorpher Feststoff, was eine strukturelle Analyse des Zerfallsproduktes über Röntgenstrukturanalyse unmöglich macht. Die Zusammensetzung des amorphen Feststoffs wurde durch Elementaranalyse zu $[\text{CaB}_2\text{N}_4\text{H}_4]$ bestimmt. Dabei könnte es sich um $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2 + 2$ „BN“ oder das ternäre Gemisch $\text{CaB}_2(\text{NH})_4$ handeln. Festkörper-NMR- und FTIR-spektroskopische Untersuchungen der Verbindung gaben Hinweise darauf, dass Bor in diesem Zerfallsprodukt in einer BN_3 oder BN_2 Umgebung vorliegt. Daneben konnten im FTIR-Spektrum breite Linien bei $3100\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ identifiziert werden, die möglicherweise durch Imid-N–H-Stretch-Schwingungen hervorgerufen werden. Da $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ bei Temperaturen von 150 °C gemäß Gleichung (Gl.) 6-1 in ein Calciumimid und NH_3 übergeht,^[7] ist es wahrscheinlicher, dass es sich bei dem dehydrogenierten Material um $\text{CaB}_2(\text{NH})_4$ handelt.



In Kapitel 5 wurde gezeigt, dass ligandenstabilisierte, lösliche Calciumamidoboran-Komplexe gute Modellsysteme für Metallamidoboran-Wasserstoffspeichermaterialien sein können und man mit ihrer Hilfe Einblicke in die Zerfallsmechanismen dieser Materialien gewinnen kann. Die Modellsysteme (**1(R)** in Schema 6-2) konnten leicht, ausgehend vom löslichen Calciumhydrid-Komplex $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaH}(\text{THF})]_2$,^[8]

hergestellt und strukturell untersucht werden. Ihr thermischer Zerfall konnte durch NMR-spektroskopische Methoden verfolgt und die ersten dehydrogenierten Zerfallsprodukte (**2(R)** und **3(DIPP)** in Schema 6-2) konnten durch Röntgenbeugungsmethoden strukturell charakterisiert werden.

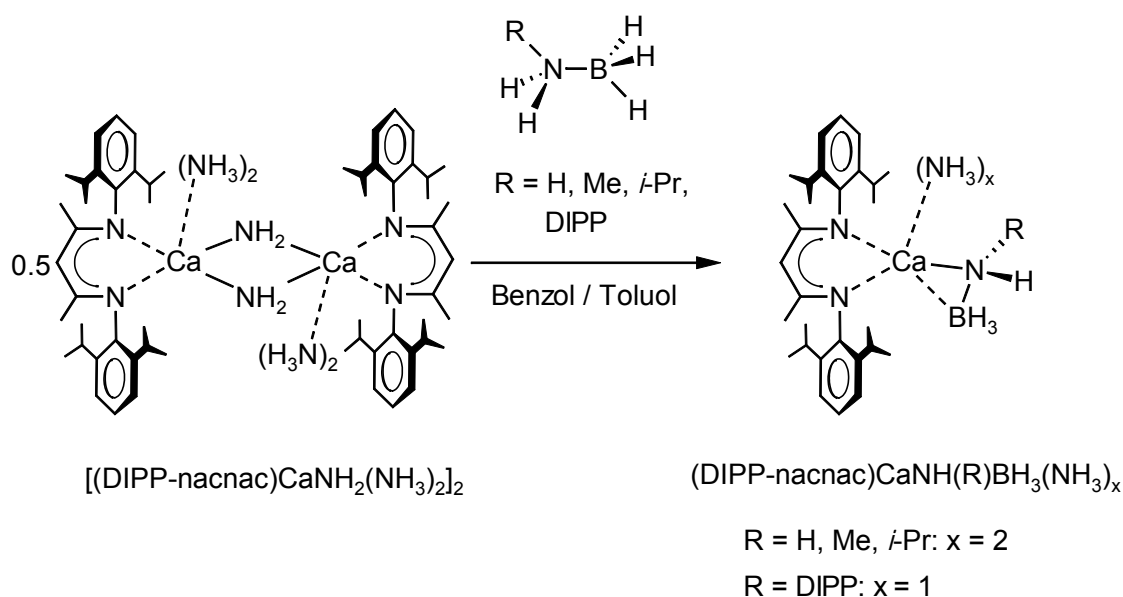


Schema 6-2: Darstellung der Calciumamidoboran-Modellsysteme und der thermischen Zerfallsprodukte.

Es stellt sich die Frage, ob mit Hilfe von Modellverbindungen auch Einblicke in den Zerfall von Calciumamidoboran-Ammin-Systemen erhalten werden können. Im Arbeitskreis Harder wurde vor kurzem der ligandenstabilisierte Calciumamid-Komplex $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2(\text{NH}_3)_2]_2$ dargestellt (Schema 6-3).^[9] Wie der lösliche Calciumhydrid-Komplex wird der Amid-Komplex durch den sterisch anspruchsvollen DIPP-nacnac-Liganden stabilisiert und könnte als Ausgangsverbindung für die Synthese von Calciumamidoboran-Ammin-Komplexen dienen.

6.2 Darstellung und Struktur von Calciumamidoboran-Ammin-Modellsystemen

Die Reaktion der Ammoniaaborane $\text{NH}_2(\text{R})\text{BH}_3$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, i\text{-Pr}, \text{DIPP}$) mit $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2(\text{NH}_3)_2]_2$ in Benzol oder Toluol (Schema 6-3) lieferte Amidoboran-Ammin-Komplexe in mäßigen bis guten Ausbeuten. Die Produkte mit den kleineren Substituenten ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, i\text{-Pr}$) an der Amidoborangruppe konnten direkt aus der Reaktionsmischung kristallin erhalten werden. Bei der Synthese kristallisierte die H-, die Me-, und die $i\text{-Pr}$ -substituierte Verbindung schon bei Raumtemperatur bzw. leichtem Abkühlen aus der Lösung aus. Im Gegensatz dazu fiel die DIPP-substituierte Verbindung erst dann schlagartig aus, wenn die Reaktionslösung durch Anlegen eines Vakuums eingengt wurde.



Schema 6-3: Darstellung der Calciumamidoboran-Ammin-Komplexe.

Die Verbindungen mit den Substituenten $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ und $i\text{-Pr}$ konnten durch Röntgenbeugungsmethoden untersucht werden. Eine eindeutige Strukturbestimmung war aber nur bei der Verbindung $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2\text{BH}_3(\text{NH}_3)_3$ möglich, da die anderen Komplexe starke Fehlorderungen im Bereich der Amidoboran-Ionen aufwiesen. Die Kristallstruktur von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2\text{BH}_3(\text{NH}_3)_3$ ist in Abbildung 6-1 (Tabelle 6-1) gezeigt. Die Wasserstoffatome an N und B wurden gefunden und verfeinert.

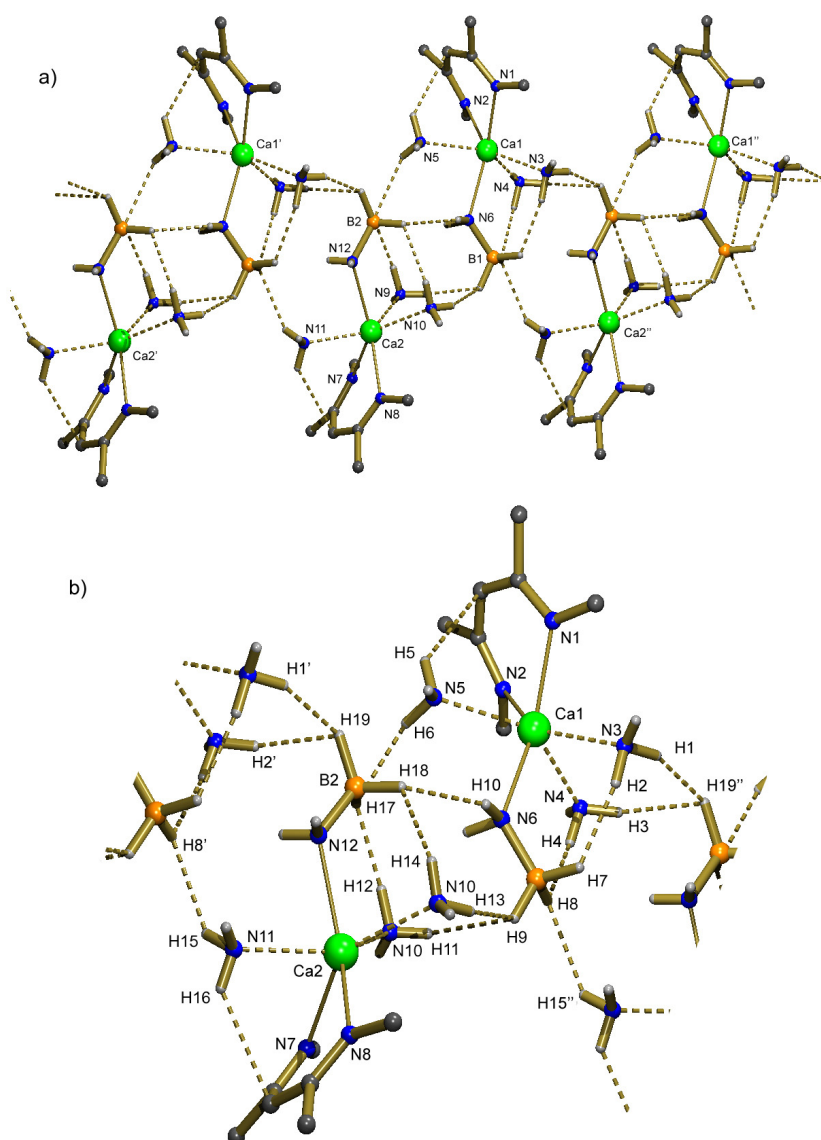


Abbildung 6-1: a) Kristallstruktur von (DIPP-nacnac)CaNH₂BH₃(NH₃)₃. Polymere Struktur durch B-H...H-N-Kontakte entlang der *a*-Achse. b) Ausschnitt aus dem Netzwerk der B-H...H-N-Kontakte. Zur besseren Übersicht werden die DIPP-Gruppen der Liganden mit Ausnahme der *ipso*-C-Atome nicht gezeigt. Es werden nur die H-Atome der NH₃- und der NH₂BH₃-Gruppen dargestellt (Symmetrieoperationen: X' = -1 + x, y, z; X'' = 1 + x, y, z).

Wie in der homoleptischen Verbindung Ca(NH₂BH₃)₂(NH₃)₃ liegt auch hier ein Netzwerk von N-H...H-B-Kontakten vor, wodurch (DIPP-nacnac)CaNH₂BH₃(NH₃)₃ eine eindimensionale Polymerkette entlang der kristallographischen *a*-Achse ausbildet. Die Kette besteht aus zickzackförmig angeordneten (DIPP-nacnac)CaNH₂BH₃(NH₃)₃-Einheiten, von denen sich zwei in der asymmetrischen Einheit befinden. Die beiden (DIPP-nacnac)CaNH₂BH₃(NH₃)₃-Einheiten sind sich sehr ähnlich, aber nicht identisch.

Tabelle 6-1: Ausgewählte Bindungslängen (Å) in (DIPP-nacnac)CaNH₂BH₃(NH₃)₃ (Symmetrieoperationen: X' = -1 + x, y, z, X'' = 1 + x, y, z).

(DIPP-nacnac)CaNH ₂ BH ₃ (NH ₃) ₃					
Ca1–N1	2.449(1)	Ca2···N10	2.545(2)	H6···H17	2.39(4)
Ca1–N2	2.444(2)	Ca2···N11	2.509(2)	H8···H15''	2.28(4)
Ca1···N3	2.512(2)	Ca2–N12	2.528(2)	H9···H11	2.10(4)
Ca1···N4	2.526(3)	N6–B1	1.555(3)	H9···H13	2.16(4)
Ca1···N5	2.557(2)	N12–B2	1.566(3)	H10···H18	2.24(5)
Ca1–N6	2.491(2)	H1···H19''	1.97(4)	H12···H17	1.99(4)
Ca2–N7	2.465(2)	H2···H7	2.04(4)	H14···H18	2.21(4)
Ca2–N8	2.451(1)	H3···H19''	2.30(4)	N5–H5···C	2.63(3)
Ca2···N9	2.503(3)	H4···H8	2.14(4)	N11–H16···C	2.65(3)

Die Calcium-Ionen sind sechsfach, in Form eines trigonalen Prismas, durch drei NH₃-Liganden, den Stickstoff eines Amidoboran-Ions und die beiden N-Atome des DIPP-nacnac-Liganden koordiniert. Anders als in allen bisher isolierten Calciumamidoboran-Komplexen liegen hier keine B–H···Ca-Kontakte vor. Zwei der NH₃-Liganden liegen nahezu in einer Ebene mit dem NCCCN-Rückgrat des DIPP-nacnac-Liganden. Der dritte NH₃-Ligand befindet sich über dem NCCCN-Rückgrat. Die polymere Kettenstruktur wird hauptsächlich durch N–H···H–B-Kontakte zwischen den negativ polarisierten B–H-Wasserstoffatomen und den aciden NH₃-Wasserstoffatomen aufgebaut. Dabei vernetzen die zwei NH₃-Liganden, die in einer Ebene mit dem DIPP-nacnac-Liganden liegen, die BH₃-Gruppen der Amidoboran-Ionen miteinander. Die N–H···H–B-Kontakte zwischen diesen NH₃-Liganden und den BH₃-Gruppen sind relativ kurz (Bereich: 1.97(4) bis 2.30(4) Å, Durchschnitt: 2.11(4) Å). Die Abstände sind vergleichbar mit den aus ab-initio-Rechnungen erhaltenen B–H···H–N-Abständen in Ca(NH₂BH₃)₂(NH₃)₃ (1.927 bis 2.358 Å, Durchschnitt: 2.171 Å).^[6] Der dritte NH₃-Ligand, welcher über dem DIPP-nacnac-Liganden positioniert ist, zeigt einen relativ langen und daher schwachen N–H···H–B-Kontakt zu einer der BH₃-Gruppen (2.28(4) bzw. 2.39(4) Å, Durchschnitt: 2.34(4) Å) und eine nicht-klassische N–H···C-Wasser-

stoffbrücke zum Rückgrat des DIPP-nacnac-Liganden (2.63(3) bzw. 2.65(3) Å, Durchschnitt: 2.64(3) Å). In der Kristallstruktur findet man nur einen kurzen Kontakt (< 2.40 Å) zwischen den N–H-Protonen eines Amidoboran-Anions und einer BH_3 -Gruppe ($\text{H16}\cdots\text{H9}$ 2.24(5) Å). Alle anderen Abstände zwischen diesen Gruppen sind deutlich länger (Bereich: 2.516(4) Å bis 2.76(5) Å). Dies ist nicht überraschend, da die Protonen der NH_2BH_3 -Anionen deutlich weniger acide sein sollten als die NH_3 -Protonen und die NH_3 -Gruppen daher viel stärkere N–H \cdots H–B-Kontakte ausbilden können.

Alle dargestellten Amidoboran-Ammin-Komplexe sind in apolaren, aromatischen Lösungsmitteln löslich und konnten NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Im ^1H NMR-Spektrum zeigen alle Verbindungen breite Signale der koordinierenden NH_3 -Moleküle. Dabei deuten die Intensitäten der Signale darauf hin, dass die isolierten Verbindungen $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}(\text{R})\text{BH}_3(\text{NH}_3)_x$ mit den Substituenten $\text{R} = \text{H}$, Me und *i*-Pr, je zwei koordinierte NH_3 -Moleküle enthalten. Dies ist im Fall von $\text{R} = \text{H}$ überraschend, da die Kristallstruktur von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2\text{BH}_3(\text{NH}_3)_3$ drei koordinierte NH_3 -Liganden zeigt. Einer der NH_3 -Liganden wurde wahrscheinlich beim Trocknen der Verbindung unter leichtem Vakuum entfernt, da er nur schwach gebunden ist.

Die Verbindung $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}(\text{DIPP})\text{BH}_3(\text{NH}_3)$ zeigt nur ein koordiniertes Molekül NH_3 im ^1H NMR-Spektrum. Das ist ein Hinweis darauf, warum die Kristalle dieser Verbindung erst nach Einengen der Reaktionslösung erhalten werden konnten: Vermutlich entstehen bei der Synthese zuerst Verbindungen mit mehr als einem NH_3 -Liganden. Diese Verbindungen sind relativ gut löslich und können einen Teil der koordinierten NH_3 -Moleküle reversibel abgeben. Beim Einengen der Lösung im Vakuum werden diese NH_3 -Moleküle entfernt, und es kann sich die Verbindung $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}(\text{DIPP})\text{BH}_3(\text{NH}_3)$ bilden. Sie ist unlöslich und fällt aus der Lösung aus.

Die NH-Gruppen der Amidoboran-Anionen zeigen im ^1H NMR-Spektrum Hochfeldverschobene Signale im Bereich von -0.45 bis -1.19 ppm. Die Ausnahme bildet die DIPP-substituierte Verbindung, bei der der aromatische Substituent am Amidoboran-Ion zu einer Tieffeld-Verschiebung des Signals zu 2.69 ppm führt. Den BH_3 -Gruppen können im ^1H NMR-Spektrum Signale im Bereich von 1.55 bis 2.06 ppm und im

^{11}B NMR-Spektrum charakteristische Quartetts im Bereich von -17.1 bis -20.7 ppm zugeordnet werden.

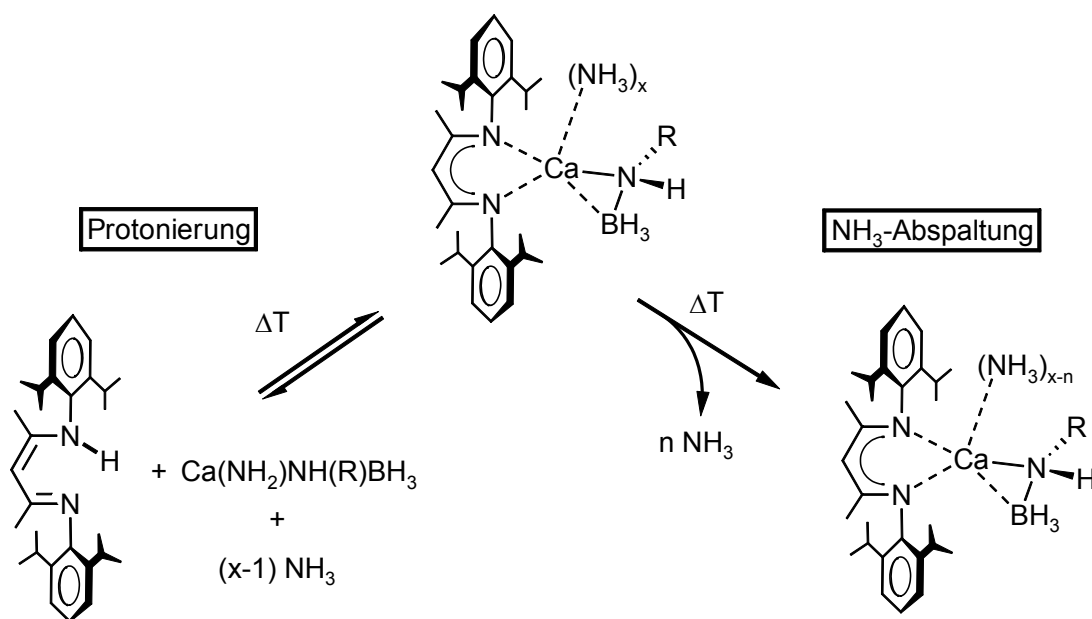
6.3 Thermischer Zerfall der Calciumamidoboran-Ammin-Modellsysteme

Der thermische Zerfall der Calciumamidoboran-Ammin-Komplexe wurde wie bei den Calciumamidoboran-Komplexen (siehe Kapitel 5) in Lösung untersucht und durch NMR-spektroskopische Methoden verfolgt. Dabei konnten folgende Beobachtungen gemacht werden:

- i) Werden die Lösungen erhitzt, kann in den ^1H NMR-Spektren die Bildung des protonierten Liganden DIPP-nacnacH beobachtet werden. Der protonierte Ligand entsteht dabei als Hauptprodukt (entsprechend ^1H NMR-Daten). Dazu wird in allen Fällen die Bildung eines farblosen, amorphen Niederschlags beobachtet, der nicht identifiziert werden konnte. Der Niederschlag ist sowohl in unpolaren, als auch in polaren Lösungsmitteln unlöslich.
- ii) Die NH_3 -Liganden sind, wie in der homoleptischen Verbindung $\text{Ca}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2(\text{NH}_3)_2$,^[6] nicht fest an das Metall gebunden und können bei erhöhter Temperatur abgespalten werden. Es war möglich NH_3 -arme und eine NH_3 -freie Verbindung aus den Zerfallsreaktionen zu isolieren.
- iii) Die Freisetzung von H_2 (Signal bei 4.45 ppm) ist, unabhängig vom Substituenten R am Amidoboranstickstoff, ab 50°C zu beobachten.
- iv) Bei den Zerfallsreaktionen von allen Verbindungen ist im ^1H NMR-Spektrum die Bildung desselben Nebenproduktes zu beobachten. Aus einer thermischen Zersetzung von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2\text{BH}_3(\text{NH}_3)_2$ konnte das Nebenprodukt isoliert werden. Bei der Verbindung handelt es sich um den Calciumamid-Komplex $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2]_2$.

Zu i) Die Bildung des protonierten Liganden DIPP-nacnacH erfolgt bei Lösungen der DIPP-substituierten Verbindung $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}(\text{DIPP})\text{BH}_3(\text{NH}_3)$ bereits bei Raumtemperatur schnell. Die Verbindung zerfällt innerhalb weniger Stunden

vollständig. Bei Verbindungen mit kleineren Substituenten ($R = H, Me, i\text{-}Pr$) ist diese Reaktion langsamer. Sie wird jedoch durch Erwärmen der Probe beschleunigt. Der DIPP-nacnac-Ligand wird dabei vermutlich durch die relativ aciden NH_3 -Moleküle protoniert (Schema 6-4).



Schema 6-4: NH_3 -Abspaltung und Protonierung des DIPP-nacnac-Liganden beim thermischen Zerfall.

Auf den ersten Blick ist diese Reaktion unwahrscheinlich, da der protonierte Ligand DIPP-nacnacH durch den Anilin-ähnlichen Charakter und die β -Diketiminat-Struktur deutlich acider sein sollte als NH_3 ($pK_a = 41$).^[10] Es gibt jedoch verschiedene Hinweise, die darauf hindeuten, dass der Ligand durch NH_3 protoniert wird:

- 1) Bei der Protonierung werden auch $Ca(NH_2)NH(R)BH_3$ -Spezies gebildet. Diese könnten auf Grund geringer Löslichkeit ausfallen und so die Bildung des protonierten Liganden begünstigen. Bei den Zerfallsexperimenten kann neben der Bildung von DIPP-nacnacH tatsächlich die Entstehung eines farblosen, amorphen, unlöslichen Niederschlags beobachtet werden. Bei diesem könnte es sich um die entstehenden $Ca(NH_2)NH(R)BH_3$ -Spezies handeln.
- 2) Bei der Synthese von $[(DIPP\text{-}nacnac)CaNH_2(NH_3)_2]_2$ aus der Calciumamid-Vorstufe und NH_3 fällt die Verbindung direkt und nahezu vollständig aus der

Lösung aus, da sie im verwendeten Lösungsmittel Hexan unlöslich ist.^[9] Wird diese Reaktion jedoch in THF durchgeführt, in welchem $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2(\text{NH}_3)_2]_2$ gut löslich ist, kann nur DIPP-nacnacH erhalten werden. Die Unlöslichkeit von $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2(\text{NH}_3)_2]_2$ in Hexan ist vermutlich der Grund dafür, dass die Verbindung isoliert werden kann.

- 3) In fester Form ist die Verbindung $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2(\text{NH}_3)_2]_2$ bei -20 °C über Monate stabil. Es konnte jedoch experimentell gezeigt werden, dass die Verbindung in Lösung zerfällt. Bei leichtem Erhitzen (60 °C) einer Lösung der Verbindung in Benzol kann hier ebenfalls die Bildung des protonierten Liganden DIPP-nacnacH beobachtet werden. Dies zeigt, dass die koordinierten NH_3 -Moleküle den Liganden protonieren können.
- 4) In der Kristallstruktur von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2\text{BH}_3(\text{NH}_3)_3$ bildet einer der NH_3 -Liganden eine nicht-klassische $\text{N-H}\cdots\text{C}$ -Wasserstoffbrücke mit dem DIPP-nacnac-Liganden aus. Ausgehend von einem $\text{N-H}\cdots\text{C}$ -Kontakt könnte die Protonierung des DIPP-nacnac-Liganden initiiert werden.

Zu ii) Es konnten die NH_3 -arme Verbindung $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2\text{BH}_3(\text{NH}_3)$ mit nur einem NH_3 -Liganden, die Verbindung $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2\text{BH}_3(\text{NH}_3)(\text{THF})$ mit einem NH_3 - und einem THF-Liganden und die vollständig NH_3 -freie Verbindung $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}(\textit{i}\text{-Pr})\text{BH}_3$ isoliert werden. Die mono- NH_3 -Verbindung $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2\text{BH}_3(\text{NH}_3)$ wird beim Zerfall von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2\text{BH}_3(\text{NH}_3)_2$ bei 60 °C , neben DIPP-nacnacH und dem amorphem Niederschlag gebildet. Sie ist unlöslich und fällt kristallin aus der Lösung aus. Einige farblose Kristalle dieser Verbindung konnten isoliert und strukturell charakterisiert werden. Die Kristallstruktur zeigt ein lineares Koordinationspolymer aus zickzackförmig angeordneten $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2\text{BH}_3(\text{NH}_3)$ -Einheiten (Abbildung 6-2, Tabelle 6-2). Im Gegensatz zu $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2\text{BH}_3(\text{NH}_3)_3$ gibt es jedoch kein Netzwerk aus $\text{N-H}\cdots\text{H-B}$ -Kontakten. Die Kettenstruktur wird im mono- NH_3 -Addukt durch die Amidoboran-Anionen ausgebildet, die die Calcium-Ionen über eine N-Ca -Bindung und zwei $\text{B-H}\cdots\text{Ca}$ -Kontakte verbrücken. Die Abstände zwischen den NH_3 -Wasserstoffen und den BH_3 -Gruppen der Amidoboran-Anionen sind größer als die Summe der van-der-Waals-Radien der Wasserstoffatome ($\text{H2}'\cdots\text{H3}$ $2.56(3)$, $\text{H4}\cdots\text{H1}$ $2.47(3)$ Å; $2\cdot r_{\text{v.d.W}}(\text{H}) =$

2.40 Å). Die NH_3 -Liganden weisen deutlich kürzere Kontakte zum Calcium-Ion auf (2.397(2) Å) als die NH_3 -Liganden in $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2\text{BH}_3(\text{NH}_3)_3$ (Bereich: 2.503(2) bis 2.557(2) Å). Das ist wahrscheinlich auf die geringere Koordinationszahl der Calcium-Ionen in $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2\text{BH}_3(\text{NH}_3)$ zurückzuführen.

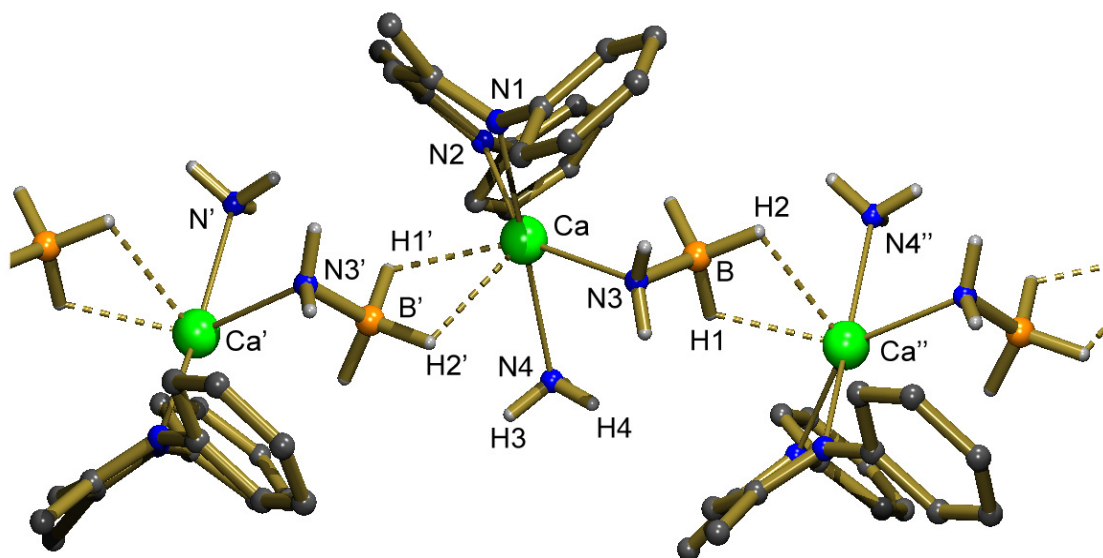


Abbildung 6-2: Kristallstruktur von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2\text{BH}_3(\text{NH}_3)$. Die H-Atome, mit Ausnahme der H-Atome an den NH_3 -Liganden und der NH_2BH_3 -Anionen, sowie die *i*-Pr-Gruppen der DIPP-nacnac-Liganden, werden zur besseren Übersicht nicht dargestellt (Symmetrioperationen: $X' = -1/2 + x, 1/2 - y, z$; $X'' = x + 1/2, 1/2 - y, z$).

In Gegenwart von THF kristallisiert die NH_3 -arme Verbindung als das THF-Addukt $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2\text{BH}_3(\text{NH}_3)(\text{THF})$ aus. Der Komplex konnte durch Umkristallisation von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2\text{BH}_3(\text{NH}_3)$ in Anwesenheit geringer Mengen an THF isoliert werden. Im Gegensatz zu $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2\text{BH}_3(\text{NH}_3)$ wird hier jedoch keine polymere Struktur ausgebildet. Durch die Koordination eines THF-Moleküls kristallisiert die Verbindung als zentrosymmetrisches Dimer (Abbildung 6-3, Tabelle 6-2). Die Amidoboran-Ionen sind allerdings nicht wie im mono- NH_3 -Addukt $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2\text{BH}_3(\text{NH}_3)$ verbrückend zwischen den Calcium-Ionen angeordnet, sondern koordinieren „side-on“ an ein Calcium-Ion über eine Ca–N-Bindung (2.393(1) Å) und einen $\text{Ca}\cdots\text{H}-\text{B}$ -Kontakt (2.42(2) Å). Die NH_3 -Liganden vernetzen die beiden $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2\text{BH}_3(\text{NH}_3)(\text{THF})$ -Einheiten des Dimers miteinander, indem sie N–H \cdots H–B-Kontakte zu den BH_3 -Gruppen ausbilden (H1 \cdots H4' 2.33(3) Å, H3 \cdots H5 2.29(3) Å).

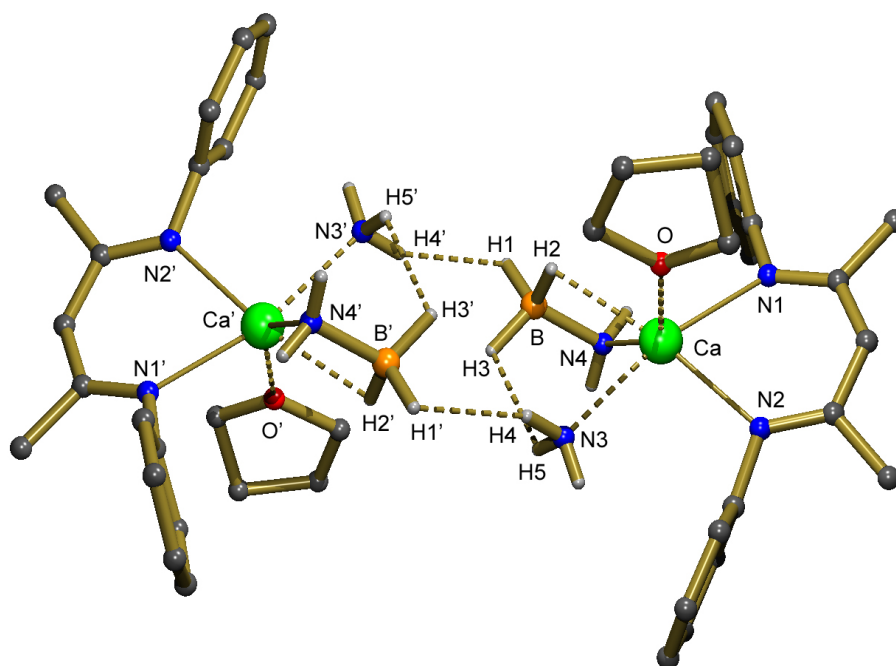


Abbildung 6-3: Kristallstruktur (DIPP-nacnac)CaNH₂BH₃(NH₃)(THF) (Symmetrieoperation: $X' = 1/2 - x, 3/2 - y, -z$). Zur besseren Übersicht werden die *i*-Pr-Gruppen der DIPP-nacnac-Liganden nicht gezeigt. Nur die H-Atome der NH₃-Moleküle und der Amidoboran-Anionen sind dargestellt.

Tabelle 6-2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) in (DIPP-nacnac)CaNH₂BH₃(NH₃) (Symmetrieoperationen: $X' = -1/2 + x, 1/2 - y, z$) und (DIPP-nacnac)CaNH₂BH₃(NH₃)(THF) (Symmetrieoperation: $X' = 1/2 - x, 3/2 - y, -z$).

(DIPP-nacnac)CaNH ₂ BH ₃ (NH ₃)							
Ca–N1	2.396(1)	Ca–N4	2.533(2)	N–B	1.542(2)	H2'...H3	2.56(3)
Ca–N2	2.403(1)	Ca...B	2.926(2)	Ca...H1'	2.49(2)	H4...H1	2.47(3)
Ca...N3	2.397(2)	Ca...B'	2.916(2)	Ca...H2'	2.36(2)		
(DIPP-nacnac)CaNH ₂ BH ₃ (NH ₃)(THF)							
Ca–N1	2.418(1)	Ca–N4	2.393(1)	N–B	1.564(2)	H1...H4'	2.33(3)
Ca–N2	2.419(1)	Ca...B	2.871(2)	Ca...H2	2.42(2)	H3...H5	2.29(3)
Ca...N3	2.524(1)	Ca–O	2.350(1)				

Die Abspaltung von NH₃-Liganden lässt sich auch beim thermischen Zerfall von *N*-substituierten Verbindungen beobachten. In den ¹H NMR-Spektren der Zerfallsreaktionen des *i*-Pr-substituierten Calciumamidoboran-Komplexes konnte das mono-NH₃-Addukt (DIPP-nacnac)CaNH(*i*-Pr)BH₃(NH₃) identifiziert werden. Aus einem der

Zerfallsansätze konnten einige Kristalle der NH_3 -freien Verbindung $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}(i\text{-Pr})\text{BH}_3$ erhalten und strukturell charakterisiert werden. Die Verbindung ist ein zentrosymmetrisches, dimeres Molekül (Abbildung 6-4, Tabelle 6-3). Die Amidoboran-Ionen sind „side-on“ an Calcium koordiniert, bilden aber zusätzlich $\text{B-H}\cdots\text{Ca}$ -Kontakte zum Nachbarmolekül. Die intramolekularen $\text{B-H}\cdots\text{Ca}$ -Kontakte ($\text{Ca}\cdots\text{H1}$ 2.44(3) Å und $\text{Ca}\cdots\text{H2}$ 2.83(3) Å) sind viel länger als die intermolekularen Kontakte ($\text{Ca}\cdots\text{H1}'$ 2.27(3) Å und $\text{Ca}\cdots\text{H2}'$ 2.28(3) Å). Zum Vergleich: Im Koordinationspolymer $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2\text{BH}_3(\text{NH}_3)$, in dem ebenfalls verbrückende Amidoboran-Ionen vorliegen beträgt der $\text{Ca}\cdots\text{H-B}$ -Kontakt 2.36(2) Å.

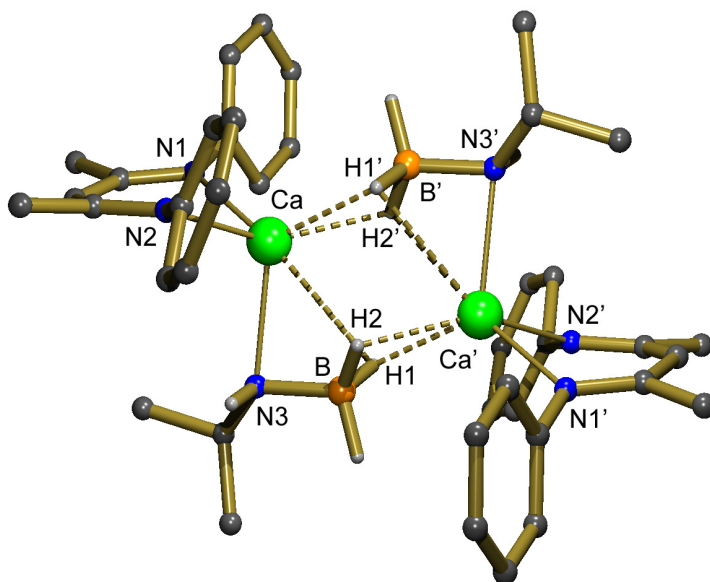


Abbildung 6-4: Kristallstruktur von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}(i\text{-Pr})\text{BH}_3$. Zur besseren Übersicht werden die H-Atome und die $i\text{-Pr}$ -Gruppen der DIPP-nacnac-Liganden nicht gezeigt. Nur die NH - und BH_3 -Wasserstoffatome sind dargestellt (Symmetrieoperation $X' = 2 - x, 2 - y, -z$).

Die Isolation des NH_3 -freien Calciumamidoboran-Komplexes zeigt, dass alle NH_3 -Liganden aus den Ammin-Komplexen entfernt werden können. Dabei sind die NH_3 -Liganden anscheinend unterschiedlich fest gebunden: $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2\text{BH}_3(\text{NH}_3)_3$ enthält drei NH_3 -Liganden, von denen der erste schon bei der Aufarbeitung der Verbindung durch Anlegen eines Vakuums entfernt werden kann. Die zwei noch verbliebenen NH_3 -Liganden sind stärker gebunden. Um sie aus dem Komplex zu entfernen muss mehr Energie aufgewendet werden.

Tabelle 6-3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) in (DIPP-nacnac)CaNH(*i*-Pr)BH₃ (Symmetrieoperation: X' = 2 - x, 2 - y, -z).

(DIPP-nacnac)CaNH(<i>i</i> -Pr)BH ₃							
Ca–N1	2.313(2)	N–B	1.516(4)	Ca···H1	2.83(3)	Ca···H2'	2.28(3)
Ca–N2	2.338(2)	Ca···B	2.753(3)	Ca···H2	2.44(3)	Ca···Ca'	3.865(1)
Ca–N3	2.394(3)	Ca···B'	2.710(4)	Ca···H1'	2.27(3)		

Die Verbindung (DIPP-nacnac)CaN(*i*-Pr)BH₃ ist ein Modellsystem für das in Kapitel 5.3 postulierte, dimere Zwischenprodukt im Zerfallsmechanismus der NH₃-freien Calciumamidoboran-Komplexe (siehe Schema 5-4). Während des thermischen Zerfalls konnten dimere Calciumamidoboran-Komplexe allerdings nicht nachgewiesen werden. Die hier isolierte Verbindung (DIPP-nacnac)CaN(*i*-Pr)BH₃ belegt jedoch, dass sich solche dimeren Verbindungen bilden können. (DIPP-nacnac)CaN(*i*-Pr)BH₃ konnte jedoch nicht in ausreichender Ausbeute erhalten werden um die thermischen Zerfallseigenschaften zu untersuchen.

Zu iii / iv) Der *N*-Substituent des Amidoboran-Anions hat anscheinend keinen Einfluss auf die Freisetzung von Wasserstoff aus den Calciumamidoboran-Ammin-Komplexen. In allen Fällen konnte ab 50 °C mittels ¹H NMR-Spektroskopie die Freisetzung von H₂ beobachtet werden. Im Gegensatz dazu hat der Substituent in den NH₃-freien Calciumamidoboran-Komplexen (**1**(R), siehe Schema 6-2) einen starken Einfluss auf die Zerfallstemperaturen: Während die Komplexe mit den kleinen Substituenten (R = H, Me) schon bei 20 bzw. 40 °C zerfallen, setzt die Wasserstoffentwicklung in den Komplexen mit den größeren Substituenten (R = *i*-Pr, DIPP) erst bei 100 bzw. 120 °C ein. Dabei zerfallen die Verbindung nahezu vollständig zu den in Schema 6-2 gezeigten Verbindungen **2**(R) und **3**(DIPP). Die Zerfallsreaktionen der Calciumamidoboran-Ammin-Komplexe verlaufen dagegen nicht so sauber. Eine Reihe von Nebenreaktionen und -produkten können beobachtet werden. Dazu zählen die Abspaltung der NH₃-Moleküle, die Protonierung des DIPP-nacnac-Liganden und die Bildung des unlöslichen, nicht identifizierbaren Niederschlags. Eines der Produkte der thermischen Dehydrogenierung der Calciumamidoboran-Ammin-Komplexe konnte allerdings isoliert werden: Der Komplex [(DIPP-nacnac)CaNH₂]₂. Der Zerfall von (DIPP-

nacnac)CaNH₂BH₃(NH₃)₂ führt laut ¹H NMR-Spektroskopie zu etwa 40 % zur Bildung dieses Produktes. Die Verbindung konnte kristallin erhalten und strukturell charakterisiert werden. Zusätzlich konnte diese Calciumamid-Verbindung auch in den ¹H NMR-Spektren der Zerfallsreaktionen der anderen *N*-substituierten Komplexe nachgewiesen werden.

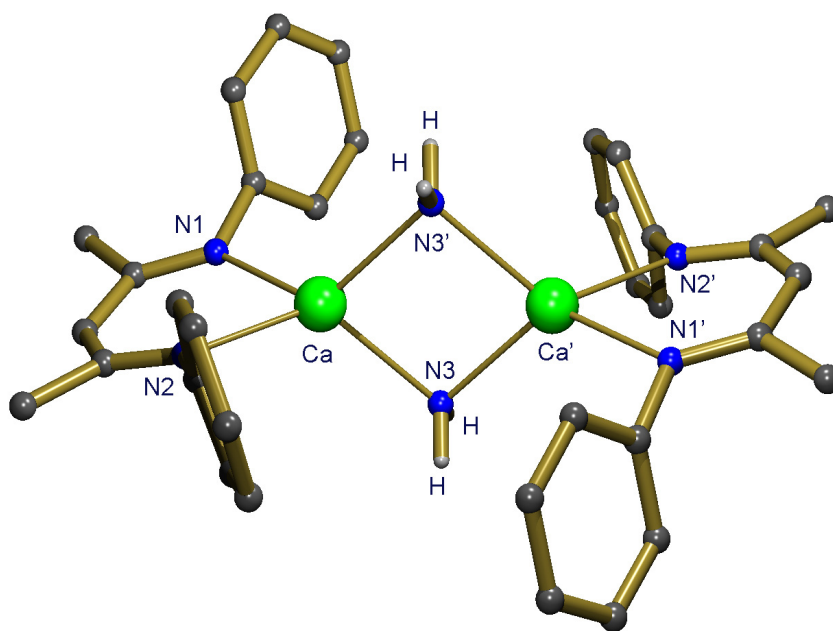


Abbildung 6-5: Kristallstruktur von [(DIPP-nacnac)CaNH₂]₂ (Symmetrieoperation: $X' = 1 - x, 1 - y, -z$). Zur besseren Übersicht werden die H-Atome und die *i*-Pr-Gruppen der DIPP-nacnac-Liganden nicht gezeigt. Nur die NH-Wasserstoffatome sind dargestellt.

Die Kristallstruktur des Calciumamid-Komplexes [(DIPP-nacnac)CaNH₂]₂ ist in Abbildung 6-5 (Tabelle 6-4) dargestellt. [(DIPP-nacnac)CaNH₂]₂ ist ein zentrosymmetrisches Dimer mit verbrückenden NH₂[−]-Ionen. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei sehr ähnliche Dimere, von denen nur eines abgebildet ist. Die Struktur von [(DIPP-nacnac)CaNH₂]₂ ähnelt der von [(DIPP-nacnac)CaNH₂(NH₃)₂]₂. Allerdings sind die Ca–N-Abstände zu den Stickstoffatomen N1 und N2 des DIPP-nacnac-Liganden in [(DIPP-nacnac)CaNH₂]₂ mit durchschnittlich 2.350(1) Å deutlich kürzer als im Komplex mit koordinierten NH₃-Molekülen (2.481(1) Å).^[9] Auch die Ca–N-Abstände zu den verbrückenden NH₂[−]-Ionen sind im NH₃-freien Komplex kürzer, jedoch sind die Unterschiede weniger deutlich: 2.372(1) Å im NH₃-freien

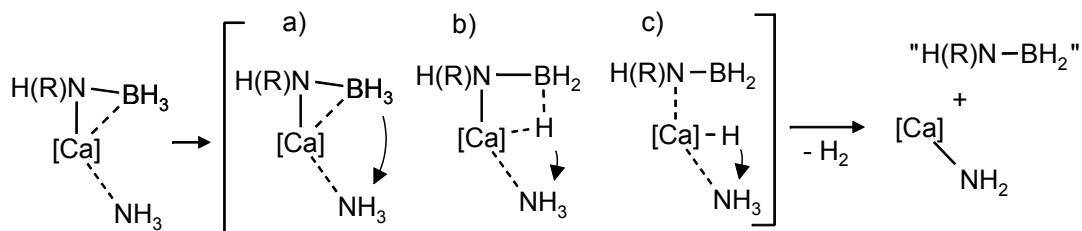
Komplex und 2.439(1) Å in $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2(\text{NH}_3)_2]_2$. Die kürzeren Bindungen in $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2(\text{NH}_3)_2]_2$ sind auf die für Calcium ungewöhnlich niedrige Koordinationszahl (KZ = 4) zurückzuführen.

Tabelle 6-4: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) in $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2]_2$ (Symmetrioperation: $X' = 1 - x, 1 - y, -z$). Die Bindungslängen der zwei Dimere in der asymmetrischen Einheit und der Durchschnittswert (in []) ist angegeben.

$[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2]_2$					
Ca–N1	2.354(1)/ 2.336(1) [2.345(1)]	Ca–N3'	2.376(1)/ 2.354(1) [2.365(1)]	N1–Ca–N2	78.11(4)/80.75(4) [79.43(5)]
Ca–N2	2.358(1)/ 2.350(1) [2.354(1)]	Ca···Ca'	3.508(1)/3.438(1) [3.473(1)]	Ca–N3–Ca'	93.31(6)/94.99(5) [94.15(6)]
Ca–N3	2.382(1)/ 2.374(1) [2.378(1)]	N3–Ca–N3'	85.01(5)/86.69(5) [85.85(5)]	H–N3–H	103(3),108(3) [106(3)]

Die NH_3 -freie Verbindung $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2]_2$ kann auch über eine alternative Syntheseroute dargestellt werden: Sie kann bei der Synthese von $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2(\text{NH}_3)_2]_2$ in geringen Ausbeuten erhalten werden. Dieser NH_3 -freie Komplex könnte als Ausgangsverbindung für die Synthese von Calcium-Komplexen dienen, die keine koordinierenden Lösungsmittel enthalten. Solche Komplexe sind nur schwer zu erhalten. Vor allem koordinierte Ethermoleküle können in einigen Fällen nur sehr schwer aus den Komplexen entfernt werden.^[11-13]

Der Calciumamid-Komplex $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2]_2$ bildet sich wahrscheinlich aus den Calciumamidoboran-Ammin-Komplexen, durch Reaktion des Amidoboran-Ions mit einem NH_3 -Molekül (Schema 6-4). Dabei wird Wasserstoff freigesetzt und ein Aminoboran " H(R)N=BH_2 " gebildet. Nachdem die Zerfallsreaktion von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2\text{BH}_3(\text{NH}_3)_2$ beendet war, konnten in der Lösung mittels ^{11}B NMR-Spektroskopie jedoch keine Bor-Verbindungen nachgewiesen werden. Von Aminoboranen ist bekannt, dass sie häufig monomer nicht stabil sind und daher oligo- oder polymerisieren.^[14-16] Die dabei entstehenden Polyaminoborane können farblose, unlösliche Feststoffe sein.^[17-20] Daher ist es wahrscheinlich, dass der in allen Fällen beobachtete, unlösliche Niederschlag derartige Polymere enthält.



Schema 6-5: Möglicher Bildungsmechanismus der Calciumamid-Spezies ($[\text{Ca}] = (\text{DIPP-nacnac})\text{Ca}$). a), b) und c) Verschiedene Möglichkeiten für die Beteiligung des Metalls an der Wasserstoffabspaltung.

Die Rolle des Metall-Ions bei der Bildung des Wasserstoffs ist unklar. Der Wasserstoff könnte durch eine direkte Reaktion der hydridischen BH_3 -Wasserstoffatome mit den relativ aciden NH_3 -Portonen freigesetzt werden (a in Schema 6-4). Möglicherweise erleichtert das Metall die Wasserstoffabspaltung durch Aktivierung der B–H-Bindung (b in Schema 6-5) oder es bildet sich zuerst eine Calciumhydrid-Verbindung durch eine β -Wasserstoffeliminierung, die dann das NH_3 -Molekül deprotoniert. Erstaunlicherweise liegt die Calciumamid-Verbindung neben dem Aminoboran vor, obwohl das Amid-Ion leicht an die " H(R)N=BH_2 "-Spezies, unter Ausbildung einer neuen B–N-Bindung, addieren könnte.

Es ist möglich, dass Calciumamide über einen ähnlichen Mechanismus auch bei der Zersetzung von $\text{Ca}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ im Festkörper auftreten. Entsprechend der Gleichung 6-1 können sie dann zu Calciumimiden CaNH und NH_3 zerfallen.

6.4 Zusammenfassung

Durch die Reaktion von $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2(\text{NH}_3)_2]_2$ mit Ammoniaboranen können die Calciumamidoboran-Ammin-Komplexe der Form $(\text{DIPP-nacnac})\text{Ca}(\text{NH(R)-BH}_3(\text{NH}_3)_x$ ($\text{R} = \text{H, Me, } i\text{-Pr, DIPP}$) kristallin gewonnen werden. Die Verbindungen sind durch den DIPP-nacnac-Liganden stabilisierte, lösliche Modellsysteme für den Komplex $\text{Ca}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2(\text{NH}_3)_2$. Eine eindeutige strukturelle Charakterisierung der Modellsysteme wurde in den meisten Verbindungen durch Fehlordnungen im Bereich der Amidoboran-Ionen verhindert. Von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2\text{BH}_3(\text{NH}_3)_3$ konnte die

Kristallstruktur jedoch eindeutig bestimmt werden. Der Komplex $\text{Ca}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ besitzt ein Netzwerk aus $\text{N}-\text{H}\cdots\text{H}-\text{B}$ -Kontakten zwischen den aciden NH_3 - und den hydridischen BH_3 -Wasserstoffatomen. Die NH_3 -Liganden sind unterschiedlich stark an die Calcium-Ionen gebunden und können durch Erhitzen abgespalten werden. Dies konnte durch die Isolation und strukturelle Charakterisierung einiger NH_3 -armer Calciumamidoboran-Komplexe und einer NH_3 -freien Verbindung belegt werden. Die NH_3 -freie Verbindung ist dimer und ein Modellsystem für eine in Kapitel 5.3 postulierte, dimere Zwischenstufe im thermischen Zerfall von Calciumamidoboran-Komplexen. Während des thermischen Zerfalls der Calciumamidoboran-Ammin-Komplexe tritt Protonierung des DIPP-nacnac-Liganden durch NH_3 auf. Daneben entsteht ein amorpher Niederschlag, der nicht identifiziert werden konnte. Eines der Zerfallsprodukte konnte kristallin isoliert und strukturell charakterisiert werden. Dabei handelt es sich um das dimere Calciumamid $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2]_2$. Es ist möglich, dass Calciumamid-Spezies auch während des thermischen Zerfalls von $\text{Ca}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ im Festkörper auftreten.

6.5 Experimenteller Teil

Die folgenden Ausgangsmaterialien wurden gemäß den entsprechenden Literaturvorschriften erhalten: $\text{NH}_2(\text{R})\text{BH}_3$ mit $\text{R} = \text{H}$ und Me ,^[22] *i*-Pr und DIPP siehe Kapitel 5.6, $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2(\text{NH}_3)_2]_2$,^[9] $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$.^[21]

$(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2\text{BH}_3(\text{NH}_3)_2$: NH_3BH_3 (30 mg, 0.97 mmol) und $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2(\text{NH}_3)_2]_2$ (500 mg, 0.99 mmol) wurden in 8.5 mL Toluol im Ultraschallbad gelöst. Nach kurzem Stehen (20 Minuten) bei Raumtemperatur war ein Ausfall von Nadeln zu beobachten. Die erhaltenen Kristalle wurden durch Dekantieren von der Lösung getrennt und unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 240 mg, 0.46 mmol, 47 %. Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{29}\text{H}_{52}\text{BCa}_2\text{N}_5$ ($M = 521.65$): C 66.77, H 10.05; gefunden C 65.43, H 9.66. $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (500 MHz, $[\text{Benzol}-d_6]$, 20 °C): $\delta = -0.45$ (q (br), $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 4.9$ Hz, 2H, NH_2), 0.21 (s, 6H, NH_3), 1.19 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.8$ Hz, 12H, *i*-Pr), 1.22 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.8$ Hz, 12H, *i*-Pr), 1.55 (t (br), $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 4.9$ Hz, 3H, BH_3), 1.72 (s, 6H, Me Rückgrat), 3.21 (sept, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.8$ Hz, 4H, *i*-Pr), 4.75 (s, 1H,

Rückgrat), 7.08 (m, 6H, Aryl); ^{11}B NMR (160 MHz, [Benzol- d_6], 20 °C): $\delta = -20.7$ (q, $^1\text{J}(\text{B},\text{H}) = 85.5$ Hz, BH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, [Benzol- d_6], 20 °C): $\delta = 24.8$ (*i*-Pr), 24.8 (Me Rückgrat), 28.1 (*i*-Pr), 93.6 (Rückgrat), 123.7 (Aryl), 124.0 (Aryl), 141.6 (Aryl), 148.8 (Aryl), 164.8 (Rückgrat).

(DIPP-nacnac)CaNH $_2$ BH $_3$ (NH $_3$) $_3$: In einem J. Young-NMR-Röhrchen wurden [(DIPP-nacnac)CaNH $_2$ (NH $_3$) $_2$] $_2$ (60 mg, 0.12 mmol) und NH $_3$ BH $_3$ (3.6 mg, 0.12 mmol) vorgelegt. Dazu wurden 600 μL Benzol- d_6 zugegeben und das NMR-Röhrchen sofort fest verschlossen. Das NH $_3$ BH $_3$ löste sich im Benzol innerhalb von 30 Minuten unter Reaktion auf. Die entstandene Lösung wurde langsam auf 8 °C abgekühlt, wobei wenige Kristalle von (DIPP-nacnac)CaNH $_2$ BH $_3$ (NH $_3$) $_3$ erhalten werden konnten. Von diesen Kristallen konnte eine Kristallstruktur durch Röntgenbeugungsmethoden ermittelt werden.

(DIPP-nacnac)CaNH(Me)BH $_3$ (NH $_3$) $_2$: [(DIPP-nacnac)CaNH $_2$ (NH $_3$) $_2$] $_2$ (280 mg, 0.55 mmol) und NH $_2$ (Me)BH $_3$ (25 mg 0.56 mmol) wurden in 4 mL Toluol im Ultraschallbad gelöst. Nach kurzer Zeit bei Raumtemperatur war ein Ausfall von Nadeln zu beobachten. Daher wurde die Lösung langsam auf -28 °C gekühlt und über Nacht stehen gelassen. Die erhaltenen Kristalle wurden durch Dekantieren von der Lösung getrennt und unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 180 mg, 0.37 mmol, 66 %. An den aus Toluol auskristallisierten Kristallen von (DIPP-nacnac)CaNH(Me)BH $_3$ (NH $_3$) $_2$ wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Die Kristallstruktur konnte jedoch nicht eindeutig gelöst werden. Elementaranalyse (%) berechnet für C $_{30}$ H $_{54}$ BCaN $_5$ ($M = 535.67$): C 67.27, H 10.16; gefunden C 67.53, H 9.90. $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (500 MHz, [Benzol- d_6], 20 °C): $\delta = -0.49$ (br, 1H, NH(Me)), 0.24 (s, 6H, NH $_3$), 1.22 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.9$ Hz, 24H, *i*-Pr), 1.61 (br, 3H, BH $_3$), 1.71 (s, 6H, Me Rückgrat), 2.16 (br, 3H, NH(Me)), 3.20 (sept, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.9$ Hz, 4H, *i*-Pr), 4.73 (s, 1H, Rückgrat), 7.10 (m, 6H, Aryl); ^{11}B NMR (160 MHz, [Benzol- d_6], 20 °C): $\delta = -17.1$ (q, $^1\text{J}(\text{B},\text{H}) = 85.4$ Hz, BH $_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, [Benzol- d_6], 20 °C): $\delta = 24.8$ (*i*-Pr), 24.9 (Me Rückgrat), 28.3 (*i*-Pr), 37.9 (NH(Me)), 93.3 (Rückgrat), 123.9 (Aryl), 124.1 (Aryl), 141.6 (Aryl), 148.7 (Aryl), 165.0 (Rückgrat).

(DIPP-nacnac)CaNH(*i*-Pr)BH $_3$ (NH $_3$) $_2$: [(DIPP-nacnac)CaNH $_2$ (NH $_3$) $_2$] $_2$ (500 mg, 0.98 mmol) und NH $_2$ (*i*-Pr)BH $_3$ (72 mg 0.98 mmol) wurden in 10 mL Toluol unter leichtem Erwärmen gelöst und für 2 Stunden gerührt. Anschließend wurde die Lösung

langsam auf $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, wobei feine Nadeln ausfielen. Die erhaltenen Kristalle wurden durch Dekantieren von der Lösung getrennt, mit 5 mL Hexan gewaschen und getrocknet. An den aus Benzol auskristallisierten Kristallen von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}(\text{i-Pr})\text{BH}_3(\text{NH}_3)_2$ wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Die Kristallstruktur konnte jedoch nicht gelöst werden. Ausbeute: 275 mg, 0.49 mmol, 50 %. Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{58}\text{BCa}\text{N}_5$ ($M = 563.73$): C 68.18, H 10.37; gefunden C 67.48, H 9.95. $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (500 MHz, $[\text{Benzol-}d_6]$, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -1.19$ (br, 1H, $(\text{i-Pr})\text{NH}$), 0.08 (s, 6H, NH_3), 1.14 (d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6.3\text{ Hz}$, 6H, $(\text{i-Pr})\text{NH}$), 1.22 (d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6.9\text{ Hz}$, 12H, i-Pr), 1.24 (d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6.9\text{ Hz}$, 12H, i-Pr), 1.70 (s, 6H, Me Rückgrat), 1.73 (br, 3H, BH_3), 2.70 (sept, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6.3\text{ Hz}$, 1H, $(\text{i-Pr})\text{NH}$), 3.27 (sept, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6.9\text{ Hz}$, 4H, i-Pr), 4.78 (s, 1H, Rückgrat), 7.11 (m, 6H, Aryl); ^{11}B NMR (160 MHz, $[\text{Benzol-}d_6]$, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -18.8$ (q, $^1\text{J}(\text{B,H}) = 86.0\text{ Hz}$, BH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $[\text{Benzol-}d_6]$, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 24.6$ (Me Rückgrat), 24.7 (i-Pr), 25.1 (i-Pr), 26.0 ($(\text{i-Pr})\text{NH}$), 28.2 (i-Pr), 50.2 ($(\text{i-Pr})\text{NH}$), 93.8 (Rückgrat), 123.8 (Aryl), 124.0 (Aryl), 141.2 (Aryl), 148.4 (Aryl), 165.4 (Rückgrat).

$(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}(\text{DIPP})\text{BH}_3(\text{NH}_3)$: $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2(\text{NH}_3)_2]_2$ (500 mg, 0.98 mmol) und $\text{NH}_2(\text{DIPP})\text{BH}_3$ (187 mg, 0.98 mmol) wurden in 10 mL Toluol gelöst und für 2 Stunden gerührt. Die Lösung wurde anschließend auf ca. 5 mL eingeeengt und langsam auf $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Die dabei entstandenen dünnen Nadeln wurden durch Dekantieren von der Lösung getrennt, mit 5 mL Hexan gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 310 mg, 0.47 mmol, 48 %. Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{41}\text{H}_{65}\text{BCa}\text{N}_4$ ($M = 664.87$): C 74.07, H 9.85; gefunden C 71.55, H 9.30. $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (500 MHz, $[\text{Benzol-}d_6]$, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 0.64$ (s, 3H, NH_3), 1.09 (d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6.6\text{ Hz}$, 12H, i-Pr , $\text{NH}(\text{DIPP})\text{BH}_3$), 1.19 (d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6.8\text{ Hz}$, 12H, i-Pr), 1.21 (d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6.8\text{ Hz}$, 12H, i-Pr), 1.65 (s, 6H, Me Rückgrat), 2.06 (br, 3H, BH_3), 2.27 (sept, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6.6\text{ Hz}$, 2H, i-Pr , $\text{NH}(\text{DIPP})\text{BH}_3$), 2.69 (br, 1H, NH , $\text{NH}(\text{DIPP})\text{BH}_3$), 3.16 (sept, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6.8\text{ Hz}$, 4H, i-Pr), 4.73 (s, 1H, Rückgrat), 6.98 (m, 3H, Aryl, $\text{NH}(\text{DIPP})\text{BH}_3$), 7.11 (m, 6H, Aryl); ^{11}B NMR (160 MHz, $[\text{Benzol-}d_6]$, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -18.8$ (br, BH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $[\text{Benzol-}d_6]$, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 24.2$ (Me Rückgrat), 24.2 (i-Pr , $\text{NH}(\text{DIPP})\text{BH}_3$), 24.3 (i-Pr), 24.9 (i-Pr), 28.3 (i-Pr), 29.1 (i-Pr , $\text{NH}(\text{DIPP})\text{BH}_3$), 93.3 (Rückgrat), 121.1 (Aryl, $\text{NH}(\text{DIPP})\text{BH}_3$), 123.4 (Aryl, $\text{NH}(\text{DIPP})\text{BH}_3$), 124.0 (Aryl), 125.0 (Aryl), 132.2 (Aryl, $\text{NH}(\text{DIPP})\text{BH}_3$), 136.3 (Aryl), 138.1 (Aryl, $\text{NH}(\text{DIPP})\text{BH}_3$), 141.5 (Aryl),

166.0 (Rückgrat).

Untersuchung des thermischen Zerfalls der Calciumamidoboran-Ammin-Komplexe: Thermischer Zerfall von (DIPP-nacnac)CaNH₂BH₃(NH₃)₂: Exemplarisch für die untersuchten Zerfallsreaktionen der Calciumamidoboran-Ammin-Komplexe wird der thermische Zerfall von (DIPP-nacnac)CaNH₂BH₃(NH₃)₂ beschrieben: (DIPP-nacnac)CaNH₂BH₃(NH₃)₂ (30 mg, 0.058 mmol) wurde im J. Young-NMR-Röhrchen in 0.6 mL Benzol-*d*₆ gelöst. Die Lösung wurde stufenweise aufgeheizt (10 °C Schritte) und der thermische Zerfall mittels ¹H NMR-Spektroskopie verfolgt. Dabei war schon bei 30-60 °C die Bildung des protonierten Liganden DIPP-nacnacH und eines unlöslichen, amorphen Niederschlags zu beobachten. Bei 60 °C wurde Wasserstofffreisetzung und die Bildung einiger farbloser Kristalle beobachtet. Diese Kristalle lösen sich bei längerer Reaktionszeit wieder auf. Sie konnten isoliert und kristallographisch charakterisiert werden. Es handelte sich um Kristalle von (DIPP-nacnac)CaNH₂BH₃(NH₃). Nach 6 Tagen bei 60 °C war der Umsatz vollständig. Das ¹H NMR-Spektrum zeigte jetzt nur noch Signale von DIPP-nacnacH und [(DIPP-nacnac)CaNH₂]₂. Der amorphe Niederschlag wurde abzentrifugiert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 0.2 mL Hexan aufgenommen und die Lösung langsam auf -27 °C abgekühlt. Dabei konnten farblose Kristalle von [(DIPP-nacnac)CaNH₂]₂ erhalten werden.

In den thermischen Zerfallsexperimenten von (DIPP-nacnac)CaNH(*i*-Pr)BH₃(NH₃)₂ konnte das mono-NH₃Addukt (DIPP-nacnac)CaNH(*i*-Pr)BH₃(NH₃) im ¹H NMR-Spektrum identifiziert werden. Durch die oben beschriebene Aufarbeitung konnten einige Kristalle der NH₃-freien Verbindung [(DIPP-nacnac)CaNH(*i*-Pr)BH₃]₂ isoliert werden. Sie wurden durch Röntgenbeugungsmethoden charakterisiert als (DIPP-nacnac)CaNH(*i*-Pr)BH₃(NH₃). ¹H NMR (500 MHz, [Benzol-*d*₆], 20 °C): δ = -0.09 (br, 1H, (*i*-Pr)NH), 0.18 (s, 3H, NH₃), 0.89 (d, ³J(H,H) = 5.3 Hz, 6H, (*i*-Pr)NH), 1.23 (d, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 12H, *i*-Pr), 1.23 (d, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 12H, *i*-Pr), 1.68 (s, 6H, Me Rückgrat), 1.73 (br, 3H, BH₃), 2.61 (sept, ³J(H,H) = 5.3 Hz, 1H, (*i*-Pr)NH), 3.19 (sept, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 4H, *i*-Pr), 4.75 (s, 1H, Rückgrat), 7.12 (m, 6H, Aryl).

[(DIPP-nacnac)CaNH₂]₂: (DIPP-nacnac)CaN(SiMe₃)₂(THF) (4.00 g, 5.80 mmol) wurde in 40 ml Hexan gelöst. Beim Durchleiten von trockenem NH₃ (1 bar) fiel nach

einigen Minuten ein feiner Niederschlag aus. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert und in 50 mL Hexan unter leichtem Erhitzen gelöst. Durch langsames Abkühlen dieser Lösung auf $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden Kristalle von $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2(\text{NH}_3)_2]_2$ erhalten. Die Mutterlauge dieser Kristallisation wurde anschließend auf ein Volumen von etwa 10 mL eingengt und erneut auf $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Dabei konnten farblose Kristalle von $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2]_2$ erhalten werden. Ausbeute: 0.82 g, 0.87 mmol, 30 %. Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{58}\text{H}_{86}\text{Ca}_2\text{N}_6$ ($M = 947.50$): C 73.53, H 9.15; gefunden C 72.82, H 9.19. ^1H NMR (300 MHz, $[\text{Benzol-}d_6]$, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -1.20$ (s, 4H, NH_2), 0.99 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.9\text{ Hz}$, 24H, *i*-Pr), 1.33 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.9\text{ Hz}$, 24H, *i*-Pr), 1.68 (s, 12H, Me Rückgrat), 3.15 (sept, $^3J(\text{H,H}) = 6.9\text{ Hz}$, 8H, *i*-Pr), 4.81 (s, 2H, H Rückgrat), 7.04-7.13 (m, 12H, Aryl); ^{13}C NMR (75 MHz, $[\text{Benzol-}d_6]$, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 24.5$ (Me Rückgrat), 25.0 (*i*-Pr), 25.5 (*i*-Pr), 28.2 (*i*-Pr), 94.8 (Rückgrat), 124.7 (Aryl), 125.2 (Aryl), 142.4 (Aryl), 146.0 (Aryl), 165.7 (Rückgrat).

Kristallstrukturanalyse von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2\text{BH}_3(\text{NH}_3)_3$: Alle H-Atome konnten in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und isotrop verfeinert werden.

Kristallstrukturanalyse von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2\text{BH}_3(\text{NH}_3)$: Die H-Atome, mit Ausnahme der H-Atome am NH_2BH_3^- -Ion und dem NH_3 -Molekül, wurden auf berechnete, ideale Positionen gesetzt. Die H-Atome am NH_2BH_3^- -Ion und dem NH_3 -Molekül konnten in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und isotrop verfeinert werden.

Kristallstrukturanalyse von $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2\text{BH}_3(\text{NH}_3)(\text{THF})$: Alle H-Atome konnten in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und isotrop verfeinert werden.

Kristallstrukturanalyse von $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}(\textit{i}\text{-Pr})\text{BH}_3]_2$: Die H-Atome, mit Ausnahme der H-Atome an der BH_3 -Gruppe wurden auf berechnete, ideale Positionen gesetzt. Die H-Atome an der BH_3 -Gruppe konnten in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und isotrop verfeinert werden.

Kristallstrukturanalyse von $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2]_2$: In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei halbe zentrosymmetrische $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaNH}_2]_2$ Moleküle, die sich sehr ähnlich, aber nicht identisch sind. Alle H-Atome, mit Ausnahme der H-Atome am NH_2^- -Ion, wurden auf berechnete, ideale Positionen gesetzt. Die H-Atome am

NH₂⁻-Ion konnten in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und isotrop verfeinert werden.

Die Kristallstrukturdaten der Komplexe sind in Tabelle 6-5 angegeben.

Tabelle 6-5: Kristallstrukturdaten der Verbindungen.

Verbindung	(DIPP-nacnac)Ca NH ₂ BH ₃ (NH ₃) ₃	(DIPP-nacnac)Ca NH ₂ BH ₃ (NH ₃)(THF)	(DIPP-nacnac)Ca NH ₂ BH ₃ (NH ₃)
Formel	C ₂₉ H ₅₅ BCaN ₆	C ₃₃ H ₅₇ BCaN ₄ O	C ₂₉ H ₄₉ BCaN ₄
<i>M</i>	538.68	576.72	504.6
Größe (mm ³)	0.3 x 0.4 x 0.5	0.3 x 0.4 x 0.5	0.2 x 0.2 x 0.5
Kristallsystem	triklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>Pna</i> 2 ₁
<i>a</i> (Å)	9.1612(5)	31.990(4)	10.8968(5)
<i>b</i> (Å)	17.013(1)	14.7407(18)	13.0031(5)
<i>c</i> (Å)	22.1217(13)	14.9122(18)	21.6278(9)
α	95.710(3)	90	90
β	96.045(3)	98.065(6)	90
γ	98.426(3)	90	90
<i>V</i> (Å ³)	3368.5(3)	6962.4(15)	3064.5(2)
<i>Z</i>	4	8	4
ρ (g.cm ⁻³)	1.062	1.100	1.094
μ (MoK α) (mm ⁻¹)	0.212	0.209	0.227
<i>T</i> (°C)	-120	-170	-100
θ (max)	28.9	26.5	30.0
Refl. total, unabhängig	64743, 17283	9021, 7189	48153, 8836
<i>R</i> _{int}	0.044	0.036	0.027
Gef. Refl. (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	11964	6136	7665
Parameter	799	589	359
<i>R</i> ₁	0.0515	0.0341	0.0343
<i>wR</i> ₂	0.1324	0.0962	0.0854
GOF	1.03	1.03	1.03
min/max Rest e-Dichte (e.Å ⁻³)	-0.37/0.51	-0.21/0.37	-0.29/0.25

Tabelle 6-5: Kristallstrukturdaten der Verbindungen.

Verbindung	[(DIPP-nacnac)CaNH(<i>i</i> -Pr)BH ₃] ₂	[(DIPP-nacnac)CaNH ₂] ₂
Formel	C ₆₄ H ₁₀₄ B ₂ Ca ₂ N ₆	C ₅₈ H ₈₆ Ca ₂ N ₆
<i>M</i>	1059.31	947.49
Größe (mm ³)	0.2 x 0.3 x 0.4	0.3 x 0.4 x 0.5
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	12.4843(4)	13.5717(10)
<i>b</i> (Å)	15.4245(4)	14.6566(11)
<i>c</i> (Å)	17.3602(5)	15.9485(11)
α	90	91.670(4)
β	97.812(2)	90.863(4)
γ	90	116.051(4)
<i>V</i> (Å ³)	3311.93(17)	2847.5(4)
<i>Z</i>	2	2
ρ (g·cm ⁻³)	1.062	1.105
μ (MoK α) (mm ⁻¹)	0.212	0.240
<i>T</i> (°C)	−140	−170
θ (max)	25.5	28.4
Refl. total, unabhängig	53275, 6145	47140, 14035
<i>R</i> _{int}	0.040	0.026
Gef. Refl. (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	4543	11249
Parameter	358	631
<i>R</i> ₁	0.0585	0.0399
<i>wR</i> ₂	0.1731	0.1057
GOF	1.06	1.03
min/max Rest e-Dichte (e·Å ⁻³)	−0.40/0.67	−0.57/0.58

6.6 Literaturangaben

- [1] Z. Xiong, C. K. Yong, G. Wu, P. Chen, W. Shaw, A. Karkamkar, T. Autrey, M. O. Jones, S. R. Johnson, P. P. Edwards, W. I. F. David, *Nature Materials* **2008**, 7, 138.
- [2] H. V. K. Diyabalanage, R. P. Shrestha, B. L. Scott, T. A. Semelsberger, M. E. Bowden, B. L. Davis, A. K. Burrell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 119, 9153.
- [3] H. Wu, W. Zhou, T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14834.
- [4] Z. Xiong, G. Wu, Y. S. Chua, J. Hu, T. He, W. Xu, P. Chen, *En. Env. Science* **2008**, 1, 360.
- [5] X. Yu, G. Xia, Y. Guo, L. Gao, in *Publication Number: CN101538015*, **2009**.
- [6] Y. S. Chua, G. Wu, Z. Xiong, T. He, P. Chen, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 4899.
- [7] H. Y. Leng, T. Ichikawa, S. Hino, N. Hanada, S. Isobe, H. Fujii, *J. Power Sources* **2006**, 156, 166.
- [8] S. Harder, J. Brettar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3474.
- [9] C. Ruspic, S. Harder, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 10426.
- [10] F. G. Bordwell, G. E. Drucker, H. E. Fried, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 632.
- [11] R. A. Andersen, C. J. Burns, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 325, 31.
- [12] C. J. Burns, R. A. Andersen, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 325, 31.
- [13] S. Harder, F. Feil, *Organometallics* **2002**, 21, 2268.
- [14] F. H. Stephens, V. Pons, T. R. Baker, *Dalton Trans.* **2007**, 2613.
- [15] C. W. Hamilton, R. T. Baker, A. Staubitz, I. Manners, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 279.
- [16] T. J. Clark, K. Lee, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 8634.
- [17] C. A. Jaska, K. Temple, A. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9424.
- [18] M. C. Denney, V. Pons, T. J. Hebden, D. M. Heinekey, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12048.
- [19] M. Käß, A. Friedrich, M. Drees, S. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, early view.
- [20] A. Staubitz, A. P. Soto, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 120, 6308.
- [21] M. H. Chisholm, J. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6717.
- [22] P. V. Ramachandran, P. D. Gagare, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 7810.

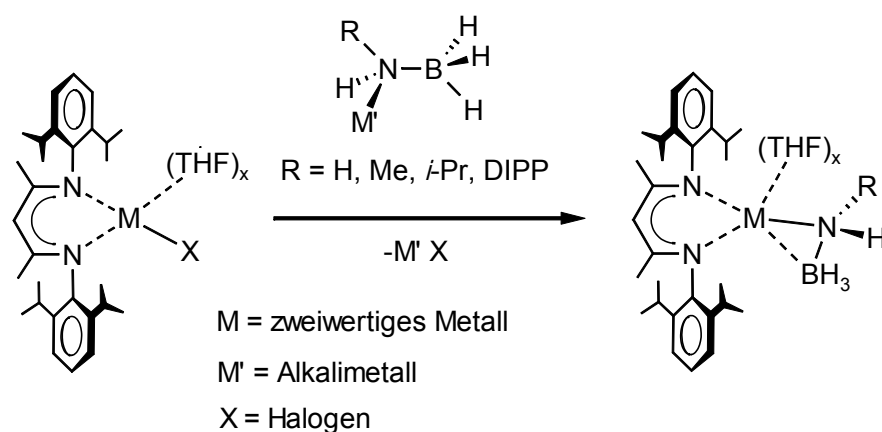
7 Die Rolle des Metalls bei der thermischen Zersetzung von Metallamidoboran-Komplexen

7.1 Einleitung

In Kapitel 1.4 wurde die Chemie der frühen Hauptgruppenmetall-Amidoborane $\text{Li}(\text{NH}_2\text{BH}_3)$, $\text{Na}(\text{NH}_2\text{BH}_3)^{[1]}$ und $\text{Ca}(\text{NH}_2\text{BH}_3)^{[2, 3]}$ eingeführt. Diese Verbindungen sind vielversprechende chemische Wasserstoffspeichermaterialien, da sie viele der Anforderungen an mobile Wasserstoffspeichermaterialien erfüllen. Sie können leicht aus Ammoniakboran NH_3BH_3 synthetisiert werden. Im Vergleich zu ihrer Ausgangsverbindung NH_3BH_3 setzen sie Wasserstoff bei niedrigeren Temperaturen frei,^[4-7] zeigen keine Schaumbildung während der Wasserstofffreisetzung und der freigesetzte Wasserstoff ist frei von Nebenprodukten wie Borazin. Zudem die H_2 -Freisetzung fast thermoneutral, wodurch sich Metallamidoboran-Verbindungen dazu eignen, um an ihnen Untersuchungen bezüglich der Reversibilität der Wasserstoffabgabe durchzuführen. Eine reversible Wasserstoffabgabe würde die Regeneration des Wasserstoffspeichers durch einfache Hydrogenierung mit Wasserstoff ermöglichen. Dadurch könnten mehrstufige, chemische Recyclingrouten umgangen werden.^[8, 9] Ein detailliertes Verständnis der Dehydrogenierungsmechanismen und -produkte in Metallamidoboran-Komplexen ist daher von entscheidender Bedeutung.

Die in dieser Arbeit verwendete Herangehensweise zur Aufklärung der Dehydrogenierungsmechanismen wurde bereits in Kapitel 5 vorgestellt: Es wurden lösliche, molekulare Modellsysteme synthetisiert und die Wasserstoffabgabe an ihnen untersucht (Schema 7-1). Bei den Modellsystemen handelt es sich um die ligandenstabilisierte Calciumamidoboran-Komplexe **1Ca(H)**, **1Ca(Me)**, **1Ca(*i*-Pr)** und **1Ca(DIPP)**, die durch Reaktion von organometallischen Vorstufen mit Ammoniakboranen hergestellt wurden. Mit Hilfe dieser Verbindungen konnten die ersten Einblicke in den Zerfallsmechanismus von Metallamidoboran-Komplexen gewonnen werden: Es war möglich dehydrogenierte Produkte zu isolieren und strukturell zu charakterisieren. Die Verbindungen mit den Substituenten $\text{R} = \text{H}$, Me und $i\text{-Pr}$ zerfielen zu den dimeren

Die Zerfallsexperimente an den Modellsystemen haben gezeigt, dass die Substitution am Stickstoff einen entscheidenden Einfluss auf die Dehydrogenierung haben kann. Welche Rolle das Metall bei der Wasserstoffabspaltung spielt, konnte allerdings nicht geklärt werden. Das in Kapitel 5.3 dargestellte Schema der möglichen Zerfallswege für **1**Ca(H) (Schema 5-4) ist stark simplifiziert und berücksichtigt den Einfluss des Metalls nicht. Um genauer zu untersuchen wie das Metall am Zerfallsmechanismus teilnimmt und welchen Einfluss unterschiedliche Metalle ausüben, sollten Amidoboran-Komplexe verschiedener Metalle synthetisiert und hinsichtlich ihres thermischen Verhaltens untersucht werden. Zur besseren Vergleichbarkeit sollte versucht werden Modellsysteme herzustellen, welche durch denselben β -Diketiminat-Liganden stabilisiert werden wie die Calcium-Verbindungen. Zur Synthese der Amidoboran-Komplexe eignet sich prinzipiell die Deprotonierung eines Ammonaborans durch eine basische Metall-Verbindung (Schema 7-1) oder die Salzmetathese eines Metallhalogenid-Komplexes mit einer Alkalimetallamidoboran-Verbindung (Schema 7-2). Eine solche Salzmetathese findet wahrscheinlich bei der Synthese von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{NH}_2\text{BH}_3$ und $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{NH}_2\text{BH}_3$ statt.^[10] Diese Verbindungen konnten von Roesler *et al.* durch Addition einer *n*-Butyllithium-Lösung zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von Cp_2ZrCl_2 mit einem, bzw. zwei Äquivalenten NH_3BH_3 in THF synthetisiert werden. Dabei entsteht wahrscheinlich *in situ* LiNH_2BH_3 , welches dann die Metathese mit Cp_2ZrCl_2 eingeht.



Schema 7-2: Salzmetathese zur Synthese von Metallamidoboran-Komplexen.

Im Folgenden wird die Synthese von Kaliumamidoboran-Komplexen präsentiert, welche als Edukte für Salzmetathese-Reaktionen dienen sollen. Daran anschließend werden die Synthesen einiger Metallamidoboran-Komplexe der Metalle Magnesium, Zink und Aluminium und ihre thermischen Eigenschaften vorgestellt. Zersetzungswege der Verbindungen werden aufgezeigt und Unterschiede zur Dehydrogenierung analoger Calcium-Verbindungen diskutiert. Außerdem werden mögliche Zerfallsmechanismen vorgeschlagen, die teilweise auf theoretischen Studien zum Zerfall von LiNH_2BH_3 basieren.^[11, 12]

7.2 Synthese von Kaliumamidoboran-Komplexen

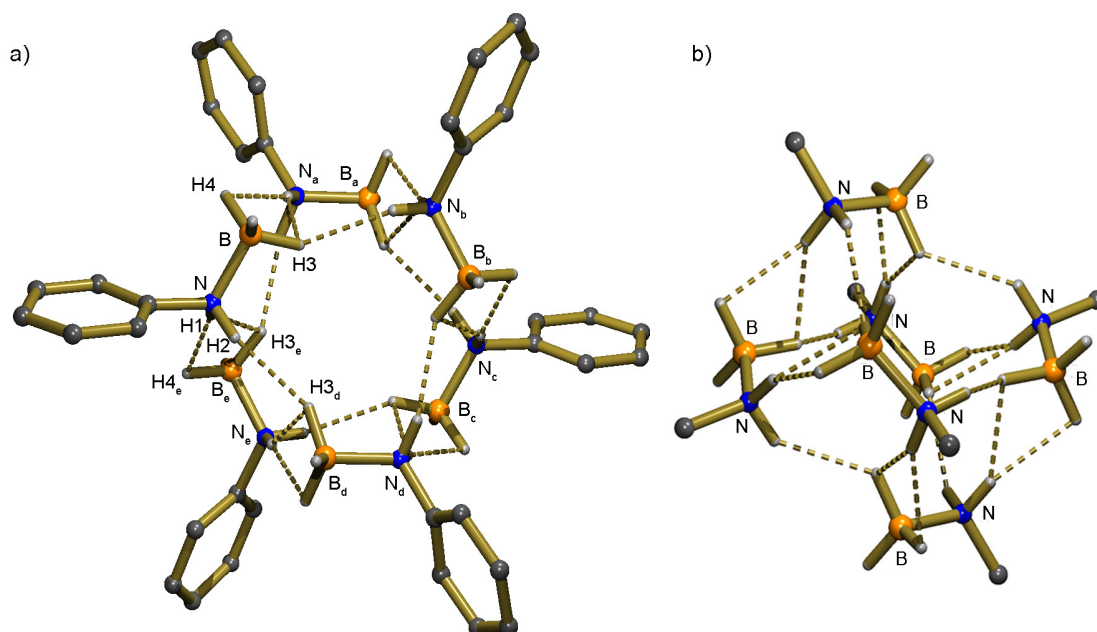


Abbildung 7-1: a) Kristallstruktur von $\text{NH}_2(\text{DIPP})\text{BH}_3$. Die *i*-Pr-Gruppen und die Wasserstoffatome werden zur besseren Übersicht nicht gezeigt. Nur die Wasserstoffatome an N und B sind dargestellt (Symmetrieoperationen: $X_a = 2/3 + x - y, 1/3 + x, 1/3 - z$; $X_b = 1 - y, 1 + x - y, z$; $X_c = 2/3 - x, 4/3 - y, 1/3 - z$; $X_d = -x + y, 1 - x, z$; $X_e = -1/3 + y, 1/3 - x + y, 1/3 - z$). b) Die Schwerpunkte der $\text{NH}_2(\text{DIPP})\text{BH}_3$ -Moleküle liegen auf den Ecken eines verzerrten Oktaeders. Die DIPP-Gruppen werden nicht gezeigt.

Die Reaktion von Kalium-bis(trimethylsilyl)amid $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ mit dem *N*-*i*-Pr- und dem *N*-DIPP-substituierten Ammoniakboran in Benzol lieferte die Kaliumamidoboran-Komplexe $\text{KNH}(i\text{-Pr})\text{BH}_3$ und $\text{KNH}(\text{DIPP})\text{BH}_3$ in 72 % bzw. 87 % Ausbeute. Beide

Verbindungen fallen bei der Synthese aus der Reaktionslösung aus. Im Gegensatz zu $\text{KNH}(i\text{-Pr})\text{BH}_3$, welches nur als amorphes Pulver ausfiel, konnte $\text{KNH}(\text{DIPP})\text{BH}_3$ kristallin erhalten und strukturell charakterisiert werden. Zum besseren Vergleich wurde auch von der Ausgangsverbindung $\text{NH}_2(\text{DIPP})\text{BH}_3$ eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt (Abbildung 7-1, Tabelle 7-1).

$\text{NH}_2(\text{DIPP})\text{BH}_3$ bildet im Festkörper hexamere Ringe, die durch $\text{N-H}\cdots\text{H-B}$ -Kontakte zusammengehalten werden. Dieses Hexamer zeigt eine besonders hohe kristallographische Symmetrie: Es liegt über einer 6-zähligen Drehspiegelachse. Die Schwerpunkte der einzelnen Moleküle liegen dabei auf den Ecken eines verzerrten Oktaeders (Abbildung 7-1). Die $\text{N-H}\cdots\text{H-B}$ -Kontakte liegen im Bereich von $2.13(2) - 2.18(3) \text{ \AA}$ und sind damit ein wenig länger als der kürzeste $\text{N-H}\cdots\text{H-B}$ -Kontakt in NH_3BH_3 ($2.02(3) \text{ \AA}$)^[13]. Die dative B–N-Bindung beträgt $1.620(2) \text{ \AA}$. Sie ist länger als in NH_3BH_3 ($1.564(6) \text{ \AA}$)^[14] und in den Alkyl-substituierten Ammoniaboranen $\text{NH}_2(\text{Me})\text{-BH}_3$ und $\text{NH}_2(n\text{-Pr})\text{BH}_3$ ($1.5936(13) \text{ \AA}$ und $1.593(3) \text{ \AA}$)^[15, 16].

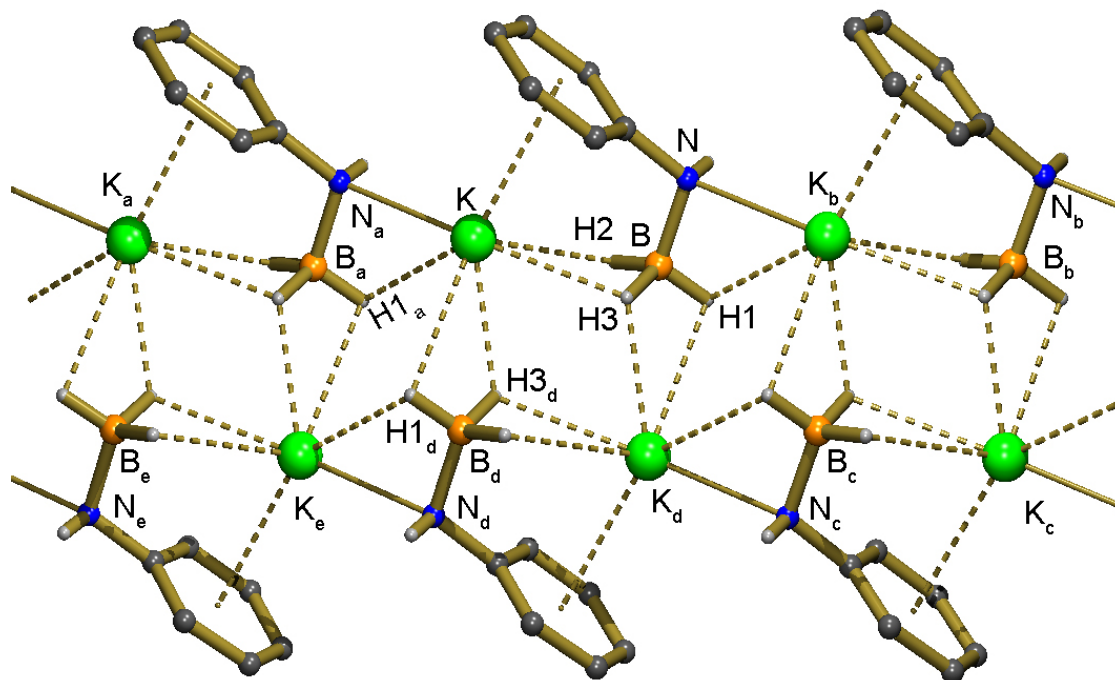


Abbildung 7-2: Kristallstruktur von $\text{KNH}(\text{DIPP})\text{BH}_3$ die $i\text{-Pr}$ -Gruppen und die Wasserstoffatome werden zur besseren Übersicht nicht gezeigt. Nur die Wasserstoffatome an N und B sind dargestellt (Symmetrieoperationen: $X_a = x, -1 + y, z$; $X_b = x, 1 + y, z$; $X_c = 1 - x, -y, 1 - z$; $X_d = 1 - x, 1 - y, 1 - z$; $X_e = 1 - x, 2 - y, 1 - z$).

Im Gegensatz zum $[\text{NH}_2(\text{DIPP})\text{BH}_3]_6$ -Hexamer zeigt die Verbindung $\text{KNH}(\text{DIPP})\text{BH}_3$, in der ein N–H-Proton für ein Kalium-Ion ausgetauscht worden ist, im Festkörper ein lineares Koordinationspolymer entlang der kristallographischen *b*-Achse (Abbildung 7-2, Tabelle 7-1). Die polymere Struktur besteht aus zwei gegenläufigen Ketten mit aneinander gereihten $\text{KNH}(\text{DIPP})\text{BH}_3$ -Einheiten. In jeder Kette verbrücken die $\text{NH}(\text{DIPP})\text{BH}_3^-$ -Ionen zwischen zwei Kalium-Ionen. Sie koordinieren dabei an eines der Kalium-Ionen über eine N–K-Bindung und einen B–H...K-Kontakt. Zum anderen Kalium-Ion zeigen sie zwei B–H...K-Kontakte und eine π -Aryl...K-Wechselwirkung. Die beiden Ketten sind so versetzt zueinander angeordnet, dass die $\text{NH}(\text{DIPP})\text{BH}_3^-$ -Ionen zwei B–H...K-Kontakte zu einem Kalium-Ion der anderen Kette ausbilden. Die B–N-Bindung in den Amidoboran-Ionen ist mit 1.573(6) Å deutlich kürzer als in $\text{NH}_2(\text{DIPP})\text{BH}_3$ (1.620(2) Å) und geringfügig kürzer als die in der Calcium-Verbindung **1**Ca(DIPP) (1.587(4) Å) (Kapitel 5.4). Das zeigt, dass die negative Ladung am Stickstoff zu einer kürzeren dativen $2p_N \rightarrow 2p_B$ -Bindung führt.

Tabelle 7-1: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) in $\text{NH}_2(\text{DIPP})\text{BH}_3$ (Symmetrieeoperationen: $X_d = -x + y, 1 - x, z$; $X_e = -1/3 + y, 1/3 - x + y, 1/3 - z$) und $\text{KNH}(\text{DIPP})\text{BH}_3$ (Symmetrieeoperationen: $X_a = x, -1 + y, z$; $X_d = 1 - x, 1 - y, 1 - z$).

$\text{NH}_2(\text{DIPP})\text{BH}_3$					
N–B	1.620(2)	H2...H3 _d	2.18(3)	N–H1...H4 _e	154.2(14)
H1...H3 _e	2.13(2)	N–H1...H3 _e	147.6(16)		
H1...H4 _e	2.15(2)	N–H2...H3 _d	140.5(13)		
$\text{KNH}(\text{DIPP})\text{BH}_3$					
K–N _a	2.773(3)	K...H2	2.87(5)	K...H3 _d	2.61(4)
K...B _a	3.305(7)	K...H3	2.87(4)	N–B	1.573(6)
K...B _b	3.289(7)	K...H1 _a	2.94(4)	K...Aryl (Zentrum)	3.084(2)
K...B _d	3.205(4)	K...H1 _d	2.96(4)(1)		

Die Kaliumamidoboran-Komplexe sind in unpolaren, organischen Lösungsmitteln unlöslich. In THF sind sie dagegen gut löslich und konnten durch NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Sie weisen die für Amidoboran-Komplexe typischen Signale auf

(Tabelle 7-2). Die ^{11}B NMR-Spektren von $\text{KNH}(i\text{-Pr})\text{BH}_3$ und $\mathbf{1Ca}(i\text{-Pr})$ in $\text{THF-}d_8$ sind sich sehr ähnlich. Die BH_3 -Gruppe von $\text{KNH}(i\text{-Pr})\text{BH}_3$ zeigt ein Quartett bei -18.9 ppm ($\mathbf{1Ca}(i\text{-Pr})$: -19.0 ppm). Die Signale in den ^1H NMR-Spektren weichen jedoch voneinander ab: Das NH-Signal (-0.71 ppm) von $\text{KNH}(i\text{-Pr})\text{BH}_3$ ist gegenüber dem der Calcium-Verbindung (-0.33 ppm) deutlich ins Hochfeld, das Signal der BH_3 -Gruppe (1.42 ppm) ins Tieffeld verschoben ($\mathbf{1Ca}(i\text{-Pr})$: 1.08 ppm). Die Ursache für diese stark unterschiedlichen Spektren ist wahrscheinlich der Einfluss des DIPP-nacnac-Liganden. Der Einfluss des DIPP-nacnac-Liganden wird auch deutlich, wenn man die NMR-Spektren von $\text{KNH}(\text{DIPP})\text{BH}_3$, $\text{Ca}[\text{NH}(\text{DIPP})\text{BH}_3]_2$ und $\mathbf{1Ca}(\text{DIPP})$ in $\text{THF-}d_8$ miteinander vergleicht. Die Signale der NH- und BH_3 -Gruppen von $\text{KNH}(\text{DIPP})\text{BH}_3$ und $\text{Ca}[\text{NH}(\text{DIPP})\text{BH}_3]_2$ sind vergleichbar, während die Signale von $\mathbf{1Ca}(\text{DIPP})$ Hochfeld-verschoben sind (Tabelle 7-2).

Tabelle 7-2: Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten (ppm) der Kalium- und Calciumamidoboran-Komplexe in $\text{THF-}d_8$.

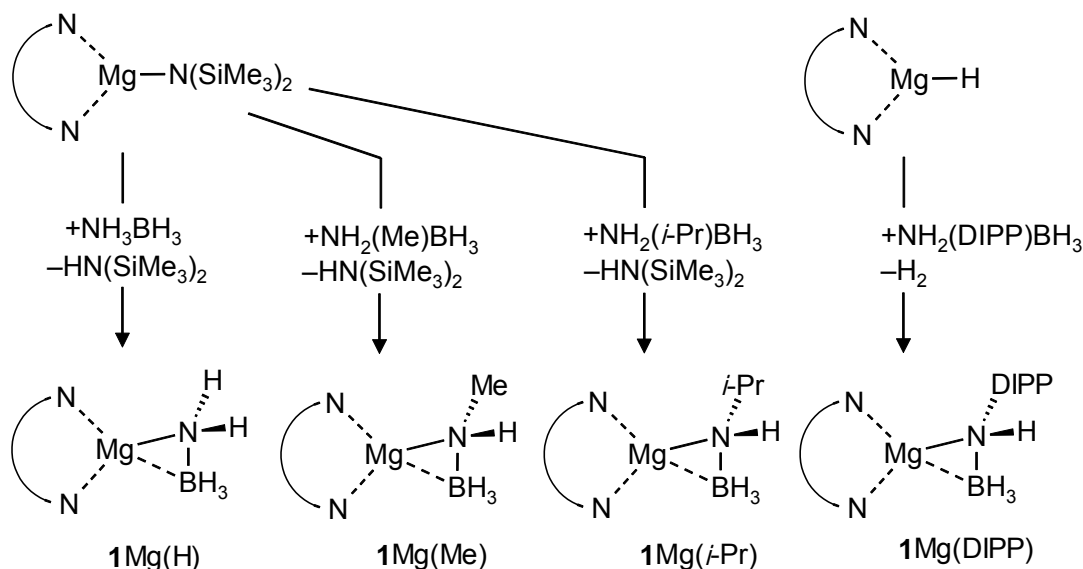
Verbindung	BH_3 (^{11}B NMR)	BH_3 (^1H NMR)	NH
$\text{KNH}(i\text{-Pr})\text{BH}_3$	-18.9	1.42	-0.71
$\mathbf{1Ca}(i\text{-Pr})$	-19.0	1.08	-0.33
$\text{KNH}(\text{DIPP})\text{BH}_3$	-17.5	1.88	2.70
$\text{Ca}[\text{NH}(\text{DIPP})\text{BH}_3]_2$	-16.7	1.84	2.75
$\mathbf{1Ca}(\text{DIPP})$	-14.5	1.71	1.87

Der thermische Zerfall der Kaliumamidoboran-Komplexe in THF-Lösung verläuft unsauber. Die Wasserstofffreisetzung beginnt für den $i\text{-Pr}$ -substituierten Komplex ab Temperaturen von 60 °C, und damit bei niedrigeren Temperaturen als bei $\mathbf{1Ca}(i\text{-Pr})$ (>100 °C, Kapitel 5.4.2). Die DIPP-substituierte Kalium-Verbindung setzt H_2 ab Temperaturen von 100 °C frei. Das ist vergleichbar mit der Zersetzungstemperatur von $\mathbf{1Ca}(\text{DIPP})$, liegt aber deutlich höher als bei $\text{Ca}[\text{BH}(\text{DIPP})\text{BH}_3]_2$, welches schon ab 30 °C Wasserstoff freisetzt (Kapitel 5.4.4). Laut NMR-Analyse verlaufen die Zerfallsreaktionen der Kalium-Komplexe unter Bildung mehrerer Spezies, welche nicht identifiziert werden konnten.

7.3 Amidoboran-Komplexe des Magnesiums

7.3.1 Synthese und Struktur der Magnesiumamidoboran-Komplexe

Heteroleptische Magnesiumamidoboran-Komplexe können durch Reaktion einer Reihe von substituierten Ammoniaboranen $\text{NH}_2(\text{R})\text{BH}_3$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, i\text{-Pr}$) mit $(\text{DIPP-nacnac})\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2$ in Benzol erhalten werden (Schema 7-3). Bei der Synthese fallen die Magnesiumamidoboran-Komplexe $1\text{Mg}(\text{H})$, $1\text{Mg}(\text{Me})$ und $1\text{Mg}(i\text{-Pr})$ kristallin aus der Lösung aus. Dieser synthetische Ansatz kann jedoch nicht zur Synthese von $1\text{Mg}(\text{DIPP})$ angewendet werden, denn $(\text{DIPP-nacnac})\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2$ ist ein Katalysator für die Zersetzung von $\text{NH}_2(\text{DIPP})\text{BH}_3$ zum Bis(amino)boran $\text{HB}[\text{NH}(\text{DIPP})]_2$, H_2 und BH_3 . Dieser katalytische Prozess wird in Kapitel 7.3.3 näher besprochen. Die DIPP-substituierte Verbindung $1\text{Mg}(\text{DIPP})$ kann jedoch ausgehend von reaktiveren Magnesium-Ausgangsverbindungen bei tiefen Temperaturen hergestellt werden. Die Reaktion des von Jones *et al.* eingeführten Magnesiumhydrid-Komplexes $[(\text{DIPP-nacnac})\text{MgH}]_2^{[17]}$ mit $\text{NH}_2(\text{DIPP})\text{BH}_3$ bei 0°C liefert $1\text{Mg}(\text{DIPP})$ in 59 % kristalliner Ausbeute.



Schema 7-3: Synthese der Magnesiumamidoboran-Komplexe (der bidentate, chelatisierende Ligand ist in allen Fällen der DIPP-nacnac-Ligand).

Die strukturelle Charakterisierung der Komplexe durch Röntgenbeugungsmethoden wurde in einigen Fällen auf Grund von unlösbaren Fehlordnungsproblemen im Bereich

der Amidoboran-Anionen erschwert. Fehlordnungen im Bereich der Amidoboran-Anionen wurden auch schon bei den Calciumamidoboran-Komplexen (Kapitel 5) beobachtet und scheinen ein häufig auftretendes Problem dieser Verbindungsklasse zu sein. Der Komplex **1**Mg(H) kristallisiert aus einem Benzol/THF-Gemisch als THF-freies Dimer mit verbrückenden NH_2BH_3^- -Anionen aus, für die exakte Atompositionen nicht ermittelt werden konnten. Aus einem Hexan/THF-Gemisch kristallisierte jedoch das mono-THF-Addukt **1**Mg(H)(THF) mit „side-on“-koordiniertem NH_2BH_3^- -Anion aus, dessen Struktur eindeutig bestimmt wurde (Abbildung 7-3a).

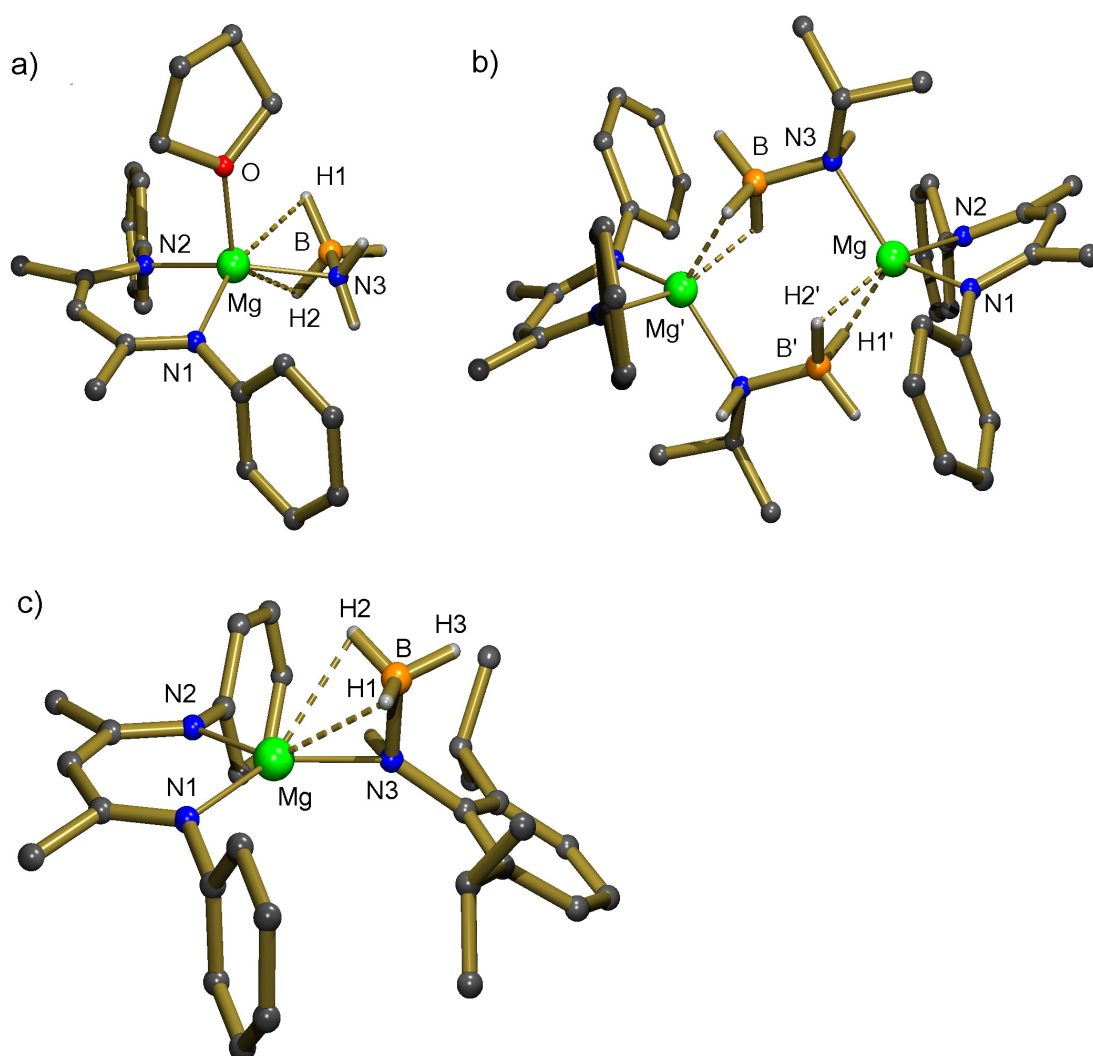


Abbildung 7-3: Kristallstrukturen von a) **1**Mg(H)(THF), b) **1**Mg(*i*-Pr) (Symmetrieoperation: $X' = -x, 1 - y, 2 - z$) und c) **1**Mg(DIPP). Zur besseren Übersicht werden die *i*-Pr-Gruppen der DIPP-nacnac-Liganden und die Wasserstoffatome nicht gezeigt. Nur die Wasserstoffatome an N und B sind dargestellt.

Die Methyl-substituierte Verbindung fiel aus einem Benzol/THF-Gemisch ebenfalls als mono-THF-Addukt kristallin aus, konnte allerdings auf Grund von schlechter Kristallqualität nicht strukturell charakterisiert werden. Die *i*-Pr-substituierte Verbindung **1Mg(*i*-Pr)** kristallisierte aus Benzol als dimerer Komplex mit verbrückenden Amidoboran-Anionen (Abbildung 7-3b). Die DIPP-substituierte Verbindung konnte aus Toluol kristallin erhalten werden. Im Gegensatz zu den anderen Magnesiumamidoboran-Komplexen, die nur mit koordinierten THF-Molekülen monomer vorliegen, verhindert der sperrige DIPP-Substituent hier anscheinend die Dimerisierung. Die THF-freie Verbindung **1Mg(DIPP)** kristallisiert daher monomer, mit „side-on“-koordiniertem Amidoboran-Anion (Abbildung 7-3c). Ausgewählte Bindungsabstände der drei Verbindungen sind in Tabelle 7-3 zusammengefasst.

Tabelle 7-3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) in **1Mg(H)(THF)**, **1Mg(*i*-Pr)** (Symmetrieoperation: X' = -x, 1 - y, 2 - z) und **1Mg(DIPP)**.

1Mg(H)(THF)					
Mg–N1	2.071(3)	Mg–O	2.055(2)	Mg···H2	2.48
Mg–N2	2.071(3)	Mg···B	2.463(5)	N3–B	1.544(6)
Mg–N3	2.056(3)	Mg···H1	2.47		
1Mg(<i>i</i>-Pr)					
Mg–N1	2.056(1)	Mg–B'	2.417(2)	B–N3	1.556(2)
Mg–N2	2.074(1)	Mg···H1	1.94(2)	Mg···Mg'	4.1413(6)
Mg–N3	2.122(1)	Mg···H2	2.01(2)		
1Mg(DIPP)					
Mg–N1	2.004(5)	Mg–N3	2.083(4)	N3–B	1.626(8)
Mg–N2	2.024(5)	Mg···B	2.6291(7)		

Die Magnesiumamidoboran-Komplexe weisen Koordinationszahlen und Geometrien auf, die von denen der bisher vorgestellten Calcium-Verbindungen abweichen. Obwohl dies einen Vergleich der geometrischen Parameter der Magnesium- und Calcium-Komplexe erschwert, können generell dieselben Trends beobachtet werden. Ein

ansteigender sterischer Anspruch am Amidoboran-Stickstoffatom führt zu einer Verlängerung der Metall–N-Bindung mit gleichzeitiger Verkürzung des Metall...B-Kontaktes. Das Verhältnis von Metal–N-/Metall...B-Abstand in **1Ca(H)** und **1Mg(H)(THF)** ist sehr ähnlich (0.836 bzw. 0.841). Für die Komplexe mit dem sterisch anspruchsvolleren DIPP-Substituenten **1Ca(DIPP)** und **1Mg(DIPP)** wurden größere Verhältnisse von 0.957 und 0.909 gefunden.

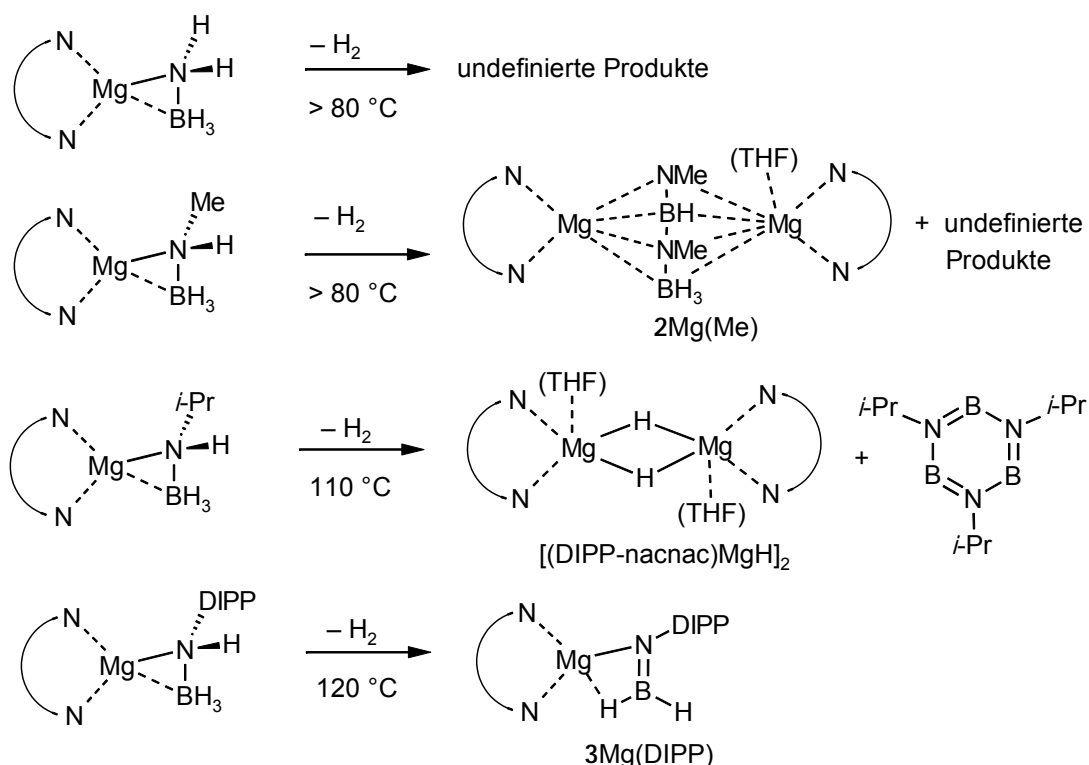
Interessanterweise wird die B–N-Bindungslänge der Calcium-Komplexe nicht durch die unterschiedlichen Substituenten am N beeinflusst (Bereich: 1.581(4)-1.587(4) Å; durchschnittlich 1.583(4) Å). In den Magnesium-Komplexen erstrecken sich die B–N-Bindungslängen jedoch über einen viel größeren Bereich von 1.544(6)-1.626(8) Å (durchschnittlich 1.575(8) Å) und scheinen mit größerem sterischen Anspruch der Substituenten bis zu einem Maximum von 1.626(8) Å für **1Mg(DIPP)** zuzunehmen.

Die B–N-Bindungslänge der DIPP-substituierten Amidoboran-Komplexe nimmt von **1Mg(DIPP)** über **1Ca(DIPP)** nach **KNH(DIPP)BH₃** ab (1.626(8), 1.587(4) und 1.573(6) Å). Dies stimmt mit dem Trend der Polarität der Bindungen überein ($K > Ca > Mg$).^[18] Die höhere Polarität der Bindungen führt zu einer höheren Ladung am Stickstoff und damit zu einer stärkeren dativen $2p_N \rightarrow 2p_B$ -Bindung.

Mit Ausnahme des DIPP-substituierten Magnesiumamidoboran-Komplexes sind die Verbindungen nur schlecht in aromatischen Lösungsmitteln löslich. Durch die Zugabe kleiner Mengen von THF lassen sie sich jedoch lösen. Dabei ist es wahrscheinlich, dass dimere oder höhere Aggregate durch THF-Magnesium-Koordination zu monomeren Spezies abgebaut werden. Die Komplexe wurden durch ¹H, ¹³C und ¹¹B NMR-Spektroskopie in Benzol-*d*₆/THF-*d*₈-Gemischen vollständig charakterisiert. Die ¹H NMR-Signale der NH-Gruppe erscheinen im Bereich von –0.40 bis –0.51 ppm. Eine Ausnahme ist das NH-Signal von **1Mg(DIPP)**. Hier verursacht der Anilin-ähnliche Charakter des DIPP-Substituenten eine Tieffeld-Verschiebung nach 2.86 ppm. Die ¹H NMR-Signale der BH₃-Gruppe können im Bereich von 1.63 bis 2.44 ppm beobachtet werden (¹¹B NMR Bereich: –17.7 bis –24.4 ppm).

7.3.2 Thermischer Zerfall der Magnesiumamidoboran-Komplexe

Der thermische Zerfall der Magnesiumamidoboran-Komplexe wurde auf gleiche Weise untersucht wie bei den Calciumamidoboran-Komplexen (Kapitel 5.6). Im Allgemeinen wurde für die Magnesiumamidoboran-Komplexe eine deutlich höhere Zerfallstemperatur als für die analogen Calcium-Verbindungen gefunden. Während die Calcium-Verbindungen mit den kleinen Substituenten am Amidoboran-Anion (NH_2BH_3^- oder $\text{NH}(\text{Me})\text{BH}_3^-$) Wasserstoff schon bei 20 bis 40 °C freisetzen, benötigen die analogen Magnesium-Verbindungen dafür viel schärfere Bedingungen (> 80 °C). Dabei war der thermische Zerfall der Verbindungen **1Mg(H)** und **1Mg(Me)** unsauber und die Bildung von mehreren, nicht identifizierbaren Spezies konnte in den ^1H NMR-Spektren der Zerfallsreaktionen beobachtet werden (Schema 7-4). Versuche, definierte Produkte aus diesen Produktgemischen zu isolieren, schlugen fehl.



Schema 7-4: Thermische Zerfallsreaktionen von Magnesiumamidoboran-Komplexen (der bidentate, chelatisierende Ligand ist in allen Fällen der DIPP-nacnac-Ligand).

Aus einem Zerfallsexperiment von **1Mg(Me)** konnten jedoch einige Kristalle eines Zerfallsproduktes isoliert werden (Schema 7-4). Wie die Kristallstruktur zeigt, handelt

es sich bei diesem Produkt um die dimere Verbindung $2\text{Mg}(\text{Me})$, die wie der verwandte Calcium-Komplex, eine dianionische $[\text{N}(\text{Me})\text{--}\text{BH}\text{--}\text{N}(\text{Me})\text{--}\text{BH}_3]^{2-}$ -Einheit im Zentrum enthält (Abbildung 7-4, Tabelle 7-4). Diese Einheit besitzt ein vergleichbares kurz-kurzlang N–B–N–B-Bindungsschema wie die $[\text{N}(\text{Me})\text{--}\text{BH}\text{--}\text{N}(\text{Me})\text{--}\text{BH}_3]^{2-}$ -Einheit in $2\text{Ca}(\text{Me})$ (siehe Kapitel 5.3.3). Sie verbrückt jedoch im Gegensatz zur Calcium-Verbindung asymmetrisch zwischen den Magnesium-Ionen.

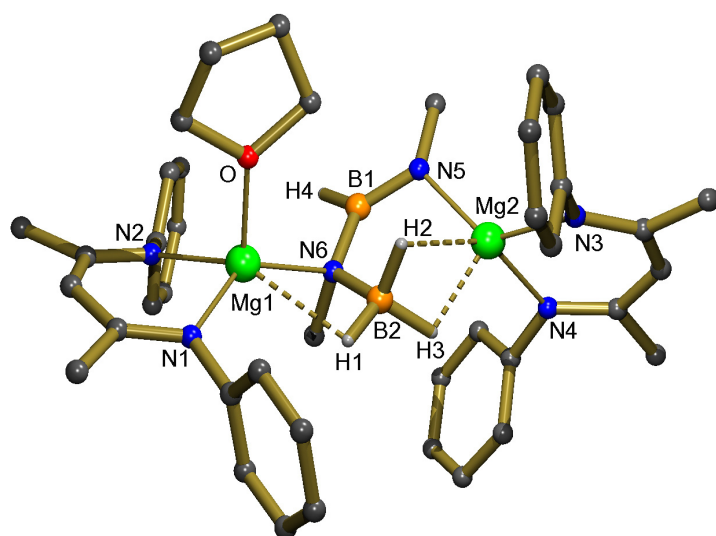


Abbildung 7-4: Kristallstruktur von $2\text{Mg}(\text{Me})$. Zur besseren Übersicht werden die *i*-Pr-Gruppen der DIPP-nacnac-Liganden und die Wasserstoffatome nicht gezeigt. Nur die Wasserstoffatome an N und B sind dargestellt.

Tabelle 7-4: Ausgewählte Bindungslängen (Å) in $2\text{Mg}(\text{Me})$.

$2\text{Mg}(\text{Me})$					
Mg1–N1	2.075(1)	Mg1–H1	2.42(2)	Mg2–H2	2.22(2)
Mg1–N2	2.072(1)	Mg2–N3	2.039(1)	Mg2–H3	1.97(2)
Mg1–N6	2.099(1)	Mg2–N4	2.079(1)	N5–B1	1.371(3)
Mg1–O	2.049(1)	Mg2–N5	2.016(1)	B1–N6	1.491(3)
Mg1···B2	2.607(2)	Mg2···B2	2.433(2)	N6–B2	1.556(3)

$2\text{Mg}(\text{i-Pr})$ zerfällt, in Benzol gelöst, erst ab Temperaturen von 110 °C (in diesem Fall wurde ein gut versiegeltes J. Young-NMR-Röhrchen verwendet). Nachdem die Lösung für 16 Stunden auf 110 °C erhitzt wurde, konnten im ^1H NMR-Spektrum die Signale von zwei Zerfallsprodukten beobachtet werden (Schema 7-4). Darüber hinaus wurde

freigesetzter Wasserstoff nachgewiesen (Signal bei 4.45 ppm). Ein Zerfallsprodukt konnte durch Zugabe von Hexan als weißes Pulver ausgefällt und durch Analyse der ^1H , ^{13}C und ^{11}B NMR-Spektren und Vergleich mit Referenzdaten^[17] als $[(\text{DIPP-nacnac})\text{MgH}]_2$ identifiziert werden. Aus den ^1H , ^{13}C und ^{11}B NMR-Daten kann man ebenfalls schließen, dass der Amidoboran-Teil sauber zum substituierten Borazin $[(i\text{-Pr})\text{NBH}]_3$ umgesetzt wurde (siehe Kapitel 7.8 Experimenteller Teil). Das Borazin ist wahrscheinlich durch Kondensation von drei Molekülen $(i\text{-Pr})\text{N}=\text{BH}_2$ und anschließender Eliminierung von Wasserstoff entstanden. Dabei könnte die Eliminierung durch die Magnesiumhydrid-Base katalysiert worden sein.

Die hohe Ausbeute an $[(\text{DIPP-nacnac})\text{MgH}]_2$ von 89 % und die relativ kurze Reaktionszeit von 16 Stunden machen diese Zerfallsroute zu einem geeigneten, alternativen Syntheseweg für diese Magnesiumhydrid-Verbindung (zum Vergleich: die Reaktion von $(\text{DIPP-nacnac})\text{Mg}(n\text{-Bu})$ mit PhSiH_3 ergibt das Produkt nach zwei Tagen Reaktionszeit in 40 % Ausbeute).^[17] Umkristallisation des Produktes aus einem Toluol/Hexan/THF-Gemisch ergab Kristalle des mono-THF-Adduktes $[(\text{DIPP-nacnac})\text{MgH}(\text{THF})]_2$, die strukturell charakterisiert werden konnten (Abbildung 7-5a, Tabelle 7-5). Obwohl die Verbindung hier in einer anderen Einheitszelle kristallisiert als die von Jones *et al.* publizierte,^[17] sind sich die polymorphen Strukturen sehr ähnlich: Beide Komplexe sind zentrosymmetrische Dimere mit koplanaren DIPP-nacnac-Liganden und Hydrid-Ionen, welche annähernd in der Ebene der Liganden liegen. Auch die Bindungslängen und -winkel in beiden Verbindungen sind sich sehr ähnlich. Interessanterweise sind die hier erhaltenen Kristalle isomorph zur Struktur von $[(\text{DIPP-nacnac})\text{YbH}(\text{THF})]_2$,^[19] einem Komplex, der ein viel größeres Metall-Kation besitzt (Yb^{2+} 1.02 Å, Mg^{2+} 0.72 Å).^[20]

Die Verbindung mit dem sterisch anspruchsvollsten Amidoboran-Liganden **1**Mg(DIPP) zerfällt ebenfalls erst bei drastischeren Bedingungen. Wie beim Zerfall der analogen Calcium-Verbindung **1**Ca(DIPP) wurde eine Lösung der Magnesium-Verbindung in Benzol auf 120 °C erhitzt. Nach 24 Stunden zeigte das ^1H NMR-Spektrum der Reaktion einen sauberen Umsatz zu einer einzigen Spezies, sowie ein scharfes Signal bei 4.45 ppm als Zeichen der erheblichen Menge von entstandenem Wasserstoff (Schema 7-4). Die Kristallisation des isolierten Produktes aus einem Hexan/Toluol/THF-Gemisch führte zu Kristallen von **3**Mg(DIPP), welche durch ^1H , ^{11}B , ^{13}C NMR-

Spektroskopie und durch Röntgenbeugung charakterisiert werden konnten. Wie $3\text{Ca}(\text{DIPP})$ kristallisiert die Verbindung als spiegelsymmetrische, monomere Spezies mit einem „side-on“-koordinierten Borylamid-Liganden und einem THF-Liganden in der Koordinationssphäre (Abbildung 7-5b, Tabelle 7-5).

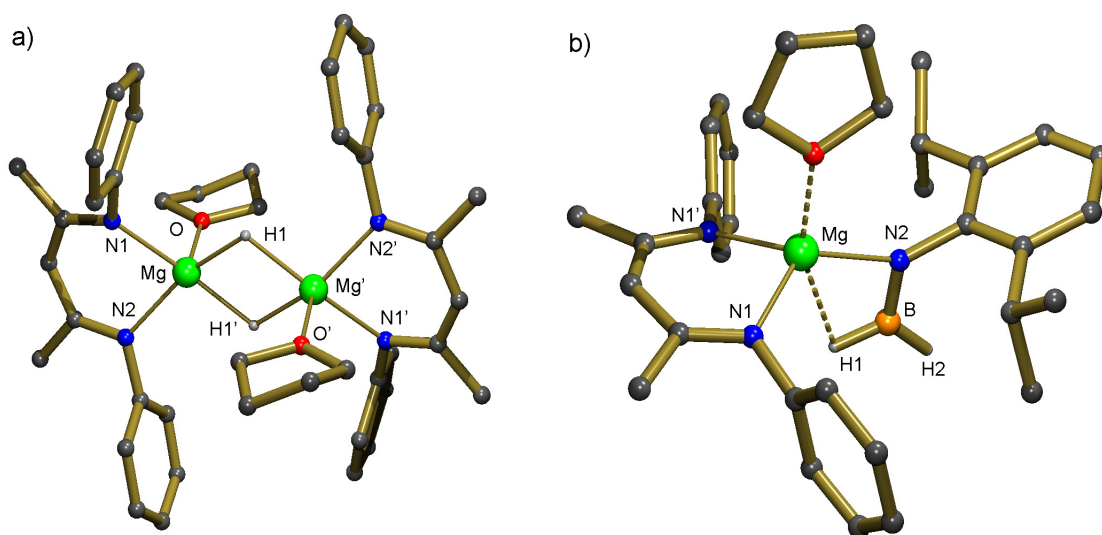


Abbildung 7-5: Kristallstrukturen von a) $[(\text{DIPP-nacnac})\text{MgH}(\text{THF})]_2$ und b) $3\text{Mg}(\text{DIPP})$ (Symmetrieoperation: $X' = x, 1/2 - y, z$). Zur besseren Übersicht werden die *i*-Pr-Gruppen der DIPP-nacnac-Liganden und die Wasserstoffatome nicht gezeigt. Nur die Wasserstoffatome an N und B sind dargestellt.

Tabelle 7-5: Ausgewählte Bindungslängen (Å) in $[(\text{DIPP-nacnac})\text{MgH}(\text{THF})]_2$ und $3\text{Mg}(\text{DIPP})$ (Symmetrieoperation: $X' = x, 1/2 - y, z$).

$[(\text{DIPP-nacnac})\text{MgH}(\text{THF})]_2$					
Mg–N1	2.152(1)	Mg···O	2.081(1)	Mg–H1'	1.93(2)
Mg–N2	2.150(1)	Mg–H1	1.89(2)		
$3\text{Mg}(\text{DIPP})$					
Mg–N1	2.066(2)	Mg–O1	2.063(2)	B–N2	1.371(3)
Mg–N1'	2.066(2)	Mg···B	2.624(3)		
Mg–N2	2.026(2)	Mg···H1	2.38(3)		

Die B–N-Bindung in $3\text{Mg}(\text{DIPP})$ die, abhängig von Ausmaß der $2p_N-2p_B$ -Überlappung, als N=B-Doppelbindung angesehen werden kann, ist mit 1.371(3) Å deutlich kürzer als

in **1Mg(DIPP)** (1.626(8) Å). Sie ist jedoch ein wenig länger als die vergleichbare N–B-Bindung in **3Ca(DIPP)** (1.353(3) Å). Dies ist wahrscheinlich erneut auf den höheren kovalenten Anteil der Bindungen im Magnesium-Komplex zurückzuführen, denn ein weniger negativ geladenes Borylamid-Ion $[\text{N}(\text{DIPP})=\text{BH}_2]^-$ sollte eine schwächer ausgeprägte dative $2p_{\text{N}} \rightarrow 2p_{\text{B}}$ -Bindung aufweisen. Obwohl dies eine reversible Hydrogenierung dieser N=B-Bindung erleichtern könnte, blieben die Versuche **3Mg(DIPP)** mit H_2 zu hydrogenieren ($p(\text{H}_2) = 1\text{--}100$ bar) erfolglos.

7.3.3 Magnesium-katalysierte Bildung eines neuartigen Bis(amino)boran-Liganden

Wie schon erwähnt, kann der DIPP-substituierte Magnesiumamidoboran-Komplex **1Mg(DIPP)** nicht durch Reaktion von $(\text{DIPP-nacnac})\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $\text{NH}_2(\text{DIPP})\text{BH}_3$ dargestellt werden. Die Zugabe eines Äquivalentes von $\text{NH}_2(\text{DIPP})\text{BH}_3$ zu einer Lösung von $(\text{DIPP-nacnac})\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2$ in Benzol, bei 20 °C führt sofort zu einer starken Entwicklung von Wasserstoff. Das Ammonia-boran $\text{NH}_2(\text{DIPP})\text{BH}_3$ wird bei dieser Reaktion komplett umgesetzt, während der Magnesium-Komplex $(\text{DIPP-nacnac})\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2$ kaum abreagiert. Die Wasserstoffentwicklung ist daher vermutlich nicht auf die Dehydrogenierung des erwarteten Magnesiumamidoboran-Komplexes **1Mg(DIPP)** zurückzuführen, sondern durch einen katalytischen Zerfall von $\text{NH}_2(\text{DIPP})\text{BH}_3$ bedingt.

Die Zerfallsreaktion verläuft sauber zu einem einzigen Produkt, welches durch NMR- und Kristallstrukturanalyse vollständig als das Bis(amino)boran $\text{HB}[\text{NH}(\text{DIPP})]_2$ charakterisiert wurde (Abbildung 7-6, Tabelle 7-6). Die N- und B-Atome in $\text{HB}[\text{NH}(\text{DIPP})]_2$ weisen eine nahezu planare Konformation auf und können als sp^2 -hybridisiert angesehen werden. Diese koplanare Anordnung ermöglicht die Delokalisation der p -Elektronenpaare am Stickstoff in das unbesetzte p -Orbital am Bor und erklärt die kurzen B–N-Bindungsabstände.

Bis(amino)borane sind eine Verbindungsklasse, die beträchtliche Aufmerksamkeit erhalten hat, da die doppelte Deprotonierung eines Bis(amino)borans den Zugang zu dianionischen Bora-Amidinat-Liganden (BAM-Ligand) $\text{HB}(\text{NR})_2^{2-}$ ermöglicht.^[21] Diese sind isolobal zu den mono-anionischen Amidinat-Liganden $\text{HC}(\text{NR})_2^-$.

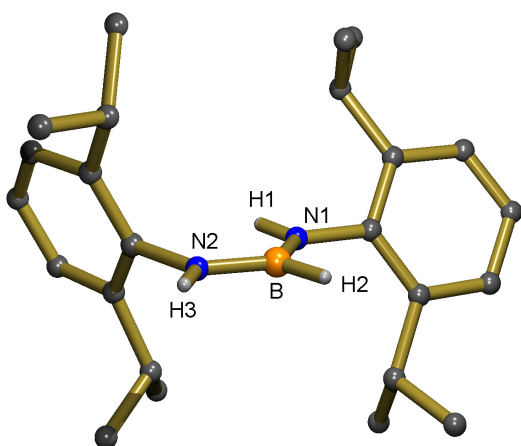
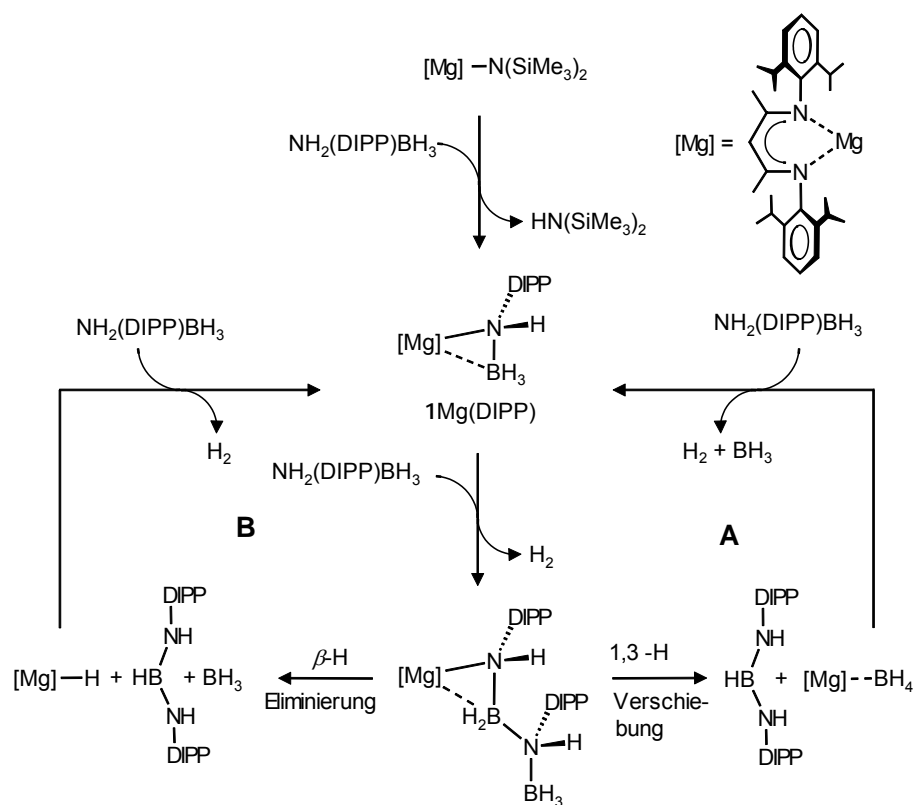


Abbildung 7-6: Kristallstruktur von $\text{HB}[\text{NH}(\text{DIPP})]_2$. Zur besseren Übersicht werden die *i*-Pr-Gruppen der DIPP-nacnac-Liganden und die Wasserstoffatome nicht gezeigt. Nur die Wasserstoffatome an N und B sind dargestellt.

Tabelle 7-6: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) in $\text{HB}[\text{NH}(\text{DIPP})]_2$.

$\text{HB}[\text{NH}(\text{DIPP})]_2$					
B–N1	1.415(2)	B–N2	1.414(2)	N1–B–N2	121.9(1)



Schema 7-5: Mögliche katalytische Zyklen (A und B) zur Bildung von $\text{HB}[\text{NH}(\text{DIPP})]_2$ ($[\text{M}] = (\text{DIPP-nacnac})\text{Mg}$).

Das Schema 7-5 zeigt einen möglichen Bildungsmechanismus für das Bis(amino)boran. Der erwartete Magnesiumamidoboran-Komplex $1\text{Mg}(\text{DIPP})$ wird wahrscheinlich im ersten Schritt gebildet. Diese Verbindung kann dann mit dem relativ aciden $\text{NH}_2(\text{DIPP})\text{BH}_3$ reagieren und H_2 freisetzen. Das entstehende Zwischenprodukt erzeugt anschließend, durch eine 1,3-Hydridverschiebung von einem Boratom zum anderen, $\text{HB}[\text{NH}(\text{DIPP})]_2$ und $(\text{DIPP-nacnac})\text{MgBH}_4$ (Zyklus A). Dieser Magnesiumborat-Komplex könnte schließlich durch Reaktion mit $\text{NH}_2(\text{DIPP})\text{BH}_3$ den Komplex $1\text{Mg}(\text{DIPP})$ zurück bilden und den katalytischen Zyklus A schließen. Dabei werden H_2 und BH_3 freigesetzt. Alternativ könnten $\text{HB}[\text{NH}(\text{DIPP})]_2$ und BH_3 aber auch zusammen mit der Magnesiumhydrid-Spezies $(\text{DIPP-nacnac})\text{MgH}$ durch eine β -Hydrideliminierung erzeugt werden. Die hoch reaktive Magnesiumhydrid-Spezies deprotoniert dann $\text{NH}_2(\text{DIPP})\text{BH}_3$ (Zyklus B). $(\text{DIPP-nacnac})\text{MgH}$ könnte aber auch an ein BH_3 -Molekül addieren und $(\text{DIPP-nacnac})\text{MgBH}_4$ erzeugen.

Obwohl der vorgestellte Mechanismus spekulativ ist, wird er durch einige Beobachtungen untermauert:

- i) $1\text{Mg}(\text{DIPP})$ kann ausgehend von einem Magnesiumhydrid-Komplex hergestellt werden (Kapitel 7.3.1). Die Verbindung wurde durch Vergleich der NMR-Signale in den ^1H und ^{11}B NMR-Spektren der Reaktion nachgewiesen. Sie ist ebenfalls ein Katalysator des Zerfalls von $\text{NH}_2(\text{DIPP})\text{BH}_3$ zum Bis(amino)boran.
- ii) Der Komplex $1\text{Mg}(\text{DIPP})$ ist thermisch stabil. Die Verbindung zerfällt erst bei Temperaturen von $120\text{ }^\circ\text{C}$ (Kapitel 7.3.2) zum Borylamid-Komplex $3\text{Mg}(\text{DIPP})$. Dadurch können Zerfallsmechanismen die das Borylamid-Ion $(\text{DIPP})\text{N}=\text{BH}_2^-$ beinhalten ausgeschlossen werden.
- iii) Durch das Abkühlen der Reaktionsmischung konnten einige farblose Kristalle isoliert werden, die durch NMR- und Kristallstrukturanalyse als $(\text{DIPP-nacnac})\text{MgBH}_4$ identifiziert werden konnten.
- iv) Die Addition einer katalytischen Menge von $(\text{DIPP-nacnac})\text{MgBH}_4$ zu einer Lösung von $\text{NH}_2(\text{DIPP})\text{BH}_3$ resultierte ebenfalls in der quantitativen Bildung von $\text{HB}[\text{NH}(\text{DIPP})]_2$. Dadurch kann gezeigt werden, dass diese Verbindung ein mögliches Intermediat im katalytischen Zyklus ist.

- v) Magnesiumhydrid-Spezies können durch β -Wasserstoffeliminierung aus Magnesiumamidoboran-Komplexen gebildet werden (Kapitel 7.3.2).
- vi) Das Nebenprodukt „BH₃“ konnte in den ¹H NMR-Spektren der Reaktion als B₂H₆ identifiziert werden (das Bis(amino)boran HB[NH(DIPP)]₂ reagiert nicht mit Diboran).

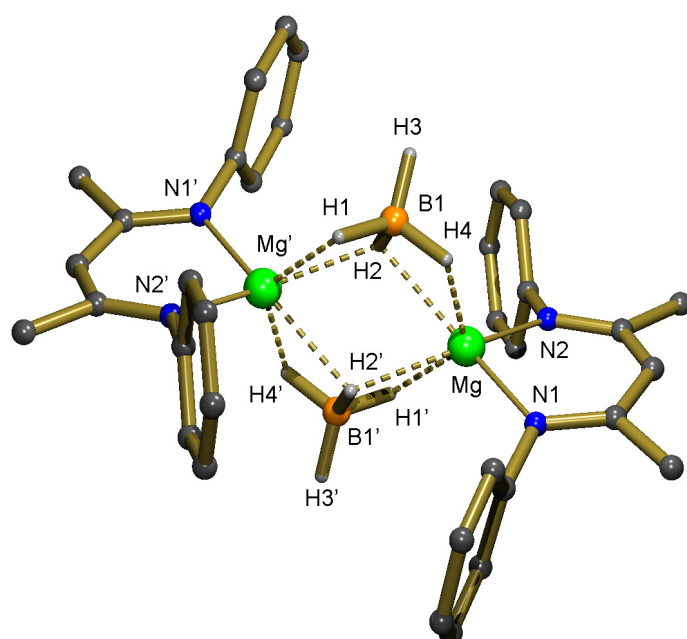


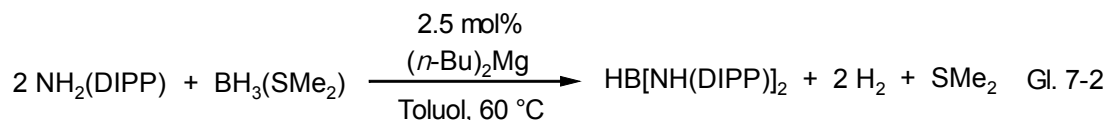
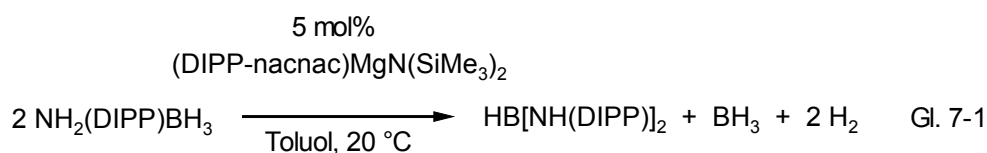
Abbildung 7-7: Kristallstruktur von (DIPP-nacnac)MgBH₄. Zur besseren Übersicht werden die *i*-Pr-Gruppen der DIPP-nacnac-Liganden und die Wasserstoffatome nicht gezeigt. Nur die Wasserstoffatome an B sind dargestellt.

Tabelle 7-7: Ausgewählte Bindungslängen (Å) in (DIPP-nacnac)MgBH₄.

(DIPP-nacnac)MgBH ₄							
Mg-N1	2.035(1)	Mg...H1'	1.95(2)	Mg...H2	2.34(2)	Mg...B1	2.451(2)
Mg-N2	2.041(1)	Mg...H2'	2.20(2)	Mg...H4	1.96(2)	Mg...B1'	2.535(2)

Zu ii) Die Kristallstruktur von (DIPP-nacnac)MgBH₄ zeigt einen Lösungsmittel-freien, dimeren Komplex, mit terminalen DIPP-nacnac-Liganden und verbrückenden BH₄⁻-Ionen (Abbildung 7-7, Tabelle 7-7). Die BH₄⁻-Ionen koordinieren bidentat an beide Magnesium-Ionen. Dabei verbrückt eines der Wasserstoffatome beide Metall-Ionen. Dieser Modus der Verbrückung wurde bei Magnesiumborat-Komplexen noch nicht beobachtet, ist allerdings von Lithiumborat-Verbindungen bekannt (z. B. in

$[(\text{TMEDA})\text{LiBH}_4]_2$).^[22] Er unterscheidet sich von der $\text{Mg}\cdots\text{D}_2\text{BD}_2\cdots\text{Mg}$ -Verbrückung in $[\text{Mg}(\text{BH}_4)_2]_\infty$.^[23] Im Gegensatz dazu zeigen die Borate der schwereren Erdalkalimetalle (Ca, Sr, Ba) typischerweise $(\eta^3)\text{HBH}_3\cdots\text{M}^{2+}$ -Kontakte.^[24, 25] Solche $(\eta^3)\text{HBH}_3\cdots\text{Ca}^{2+}$ -Kontakte zeigt auch die monomere Verbindung $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaBH}_4(\text{THF})_2$ ($\text{Ca}\cdots\text{B} = 2.600(5) \text{ \AA}$; Kapitel 2.4). Die verbrückende Anordnung der BH_4^- -Ionen führt zu $\text{Mg}\cdots\text{B}$ -Abständen (durchschnittlich $2.538(2) \text{ \AA}$), die viel länger sind als in $(\text{DIPP-nacnac})\text{Mg-BH}_4(\text{OEt}_2)$ ($2.241(3) \text{ \AA}$).^[26] In diesem Komplex ist das BH_4^- -Ion ebenfalls η^3 -koordiniert.



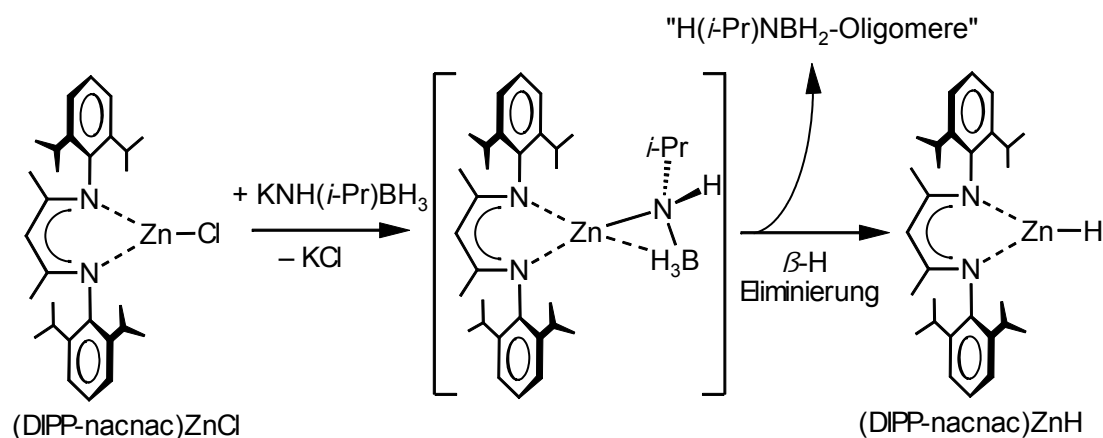
Obwohl die Magnesium-vermittelte Umsetzung von $\text{NH}_2(\text{DIPP})\text{BH}_3$ zu $\text{HB}[\text{NH}(\text{DIPP})]_2$, BH_3 und H_2 (Gl. 7-1) eine quantitativ verlaufende, saubere Reaktion ist, wurde von uns eine atomeffizientere Route zur Synthese des Bis(amino)borans entwickelt: Die Umsetzung eines 2/1-Gemisches aus $\text{NH}_2(\text{DIPP})$ und $\text{BH}_3(\text{SMe}_2)$ führte quantitativ zu $\text{HB}[\text{NH}(\text{DIPP})]_2$ (Gl. 7-2). Dabei wird kommerziell erhältliches $(n\text{-Bu})_2\text{Mg}$ als Katalysator eingesetzt. Um die Präzipitation des Salzes $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ zu verhindern wird hier jedoch eine erhöhte Reaktionstemperatur von 60°C benötigt. Diese einfache Route ermöglicht die ökonomische Herstellung des Bis(amino)borans in größeren Mengen. Die zweifach deprotonierte Form dieser Verbindung, der Bora-Amidinat-Ligand $\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2^{2-}$, ist der erste BAM-Ligand mit einem H-Substituenten im Rückgrat und damit zum vielseitig verwendbaren, sterisch anspruchsvollen Amidinat-Liganden $\text{HC}[\text{N}(\text{DIPP})]_2^-$ isolobal. Einige Kristalle des Calcium-Komplexes $\text{Ca}\{\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2\}(\text{THF})_4$ konnten bereits aus einer Zerfallsreaktion des homoleptischen Verbindung $\text{Ca}[\text{NH}(\text{DIPP})\text{BH}_3]_2$ isoliert und strukturell charakterisiert

werden (Kapitel 5.4.4). Die Anwendung dieses Liganden in der organometallischen Chemie wird zur Zeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. Harder untersucht.^[27-29]

7.4 Zink- und Aluminiumamidoboran-Komplexe

7.4.1 Versuchte Synthese von Zinkamidoboran-Komplexen: Darstellung eines monomeren Zinkhydrid-Komplexes mit dreifach koordiniertem Metallzentrum

Die Deprotonierung von Ammoniaboranen mit (DIPP-nacnac)ZnMe bei Raumtemperatur in aromatischen Lösungsmitteln war erfolglos, da die Zinkmethyl-Verbindung anscheinend nicht reaktiv genug ist. Das Erwärmen der Reaktionsmischungen aus (DIPP-nacnac)ZnMe und einem Ammoniaboran führte nicht zur Bildung der gewünschten Zinkamidoboran-Komplexe, sondern nur zur thermischen Dehydrogenierung der Ammoniaborane, ohne Beteiligung des Metalls. Daher wurde versucht die Verbindungen über eine Salzmetathese aus einem Zinkchlorid-Komplex und Kaliumamidoboran-Verbindungen herzustellen. Jedoch wurden dabei ebenfalls nicht die gewünschten Amidoboran-Komplexe erhalten, sondern eine Zinkhydrid-Verbindung (Schema 7-6).



Schema 7-6: Salzmetathese zur Darstellung von (DIPP-nacnac)ZnH.

Die Reaktion des Zinkchlorid-Komplexes (DIPP-nacnac)ZnCl mit $\text{KNH}(i\text{-Pr})\text{BH}_3$ in THF lieferte (DIPP-nacnac)ZnH in einer sauberen Reaktion und guten kristallinen Ausbeuten (71%). Die Verbindung konnte strukturell charakterisiert werden. Bei der Reaktion treten Zinkamidoboran-Verbindungen vermutlich als instabile Intermediate auf, die über eine β -Wasserstoffeliminierung zum Zinkhydrid-Komplex zerfallen (Schema 7-6). In den ^1H NMR-Spektren der Reaktion sind mehrere Signale oligomeren „BN“-Spezies sichtbar, was nahe legt, dass diese Verbindungen als Nebenprodukte gebildet werden. Eine definierte Verbindung wie das Borazin $[(i\text{-Pr})\text{NBH}]_3$, welches bei der Zerfallsreaktion von $1\text{Mg}(i\text{-Pr})$ entsteht, konnte jedoch nicht identifiziert werden.

Die Synthese der Verbindung $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{NH}_2\text{BH}_3$ verläuft wahrscheinlich auch über eine β -Wasserstoffeliminierung.^[10] $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{NH}_2\text{BH}_3$ konnte durch die Addition einer *n*-Butyllithium-Lösung zu einer Lösung von Cp_2ZrCl_2 und zwei Äquivalenten NH_3BH_3 dargestellt werden. Dabei werden vermutlich LiNH_2BH_3 -Moleküle *in situ* gebildet die dann mit Cp_2ZrCl_2 reagieren und ein $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$ -Intermediat bilden. Dieses Intermediat bildet dann durch β -Wasserstoffeliminierung eine Zr–H-Funktion aus.

Zinkhydrid-Verbindungen sind interessant, da sie Reduktionsmittel und Modelle für Zinkenzyme sein können.^[30-34] Bis jetzt sind aber nur wenige, gut charakterisierte Beispiele bekannt. Dazu zählen der erste vor kurzem dargestellte β -Diketiminat-Komplex (Mes'-nacnac)ZnH^[35] (Mes'-nacnac = $\text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(2,6\text{-(Me)}_2\text{-C}_6\text{H}_3)]_2$) und der durch den Skorpionat-Liganden stabilisierte Komplex $\text{Tp}^{p\text{-Tol,Me}}\text{ZnH}$ ^[36] ($\text{Tp}^{p\text{-Tol,Me}}$ = Tris(3-*p*-tolyl-5-methylpyrazolyl)hydroborato-Ligand). Beide wurden durch Reaktion der entsprechenden Zinkfluorid-Verbindung mit Et_3SiH dargestellt. Die hier gefundene Route ist deutlich weniger aufwendig und belegt, dass Amidoboran-Komplexe durchaus von synthetischem Interesse sein können.

Die Kristallstruktur von (DIPP-nacnac)ZnH zeigt, dass es sich um einen monomeren, nahezu C_{2v} -symmetrischen Komplex handelt (Abbildung 7-8, Tabelle 7-8). Das Hydridwasserstoffatom konnte lokalisiert und isotrop verfeinert werden. Die Zn–H-Bindungslänge von 1.46(2) Å ist eine der kürzesten über die bis jetzt berichtet wurde. Sie ist vergleichbar mit der in $[(\text{Me}_3\text{PN})\text{ZnH}]_4$ (1.46(5) Å), einem Tetramer mit Cubanstruktur, verbrückenden N-Zentren und terminalen Hydrid-Funktionalitäten.^[37]

Da die Summe der Valenzwinkel am dreifach koordinierten Zink-Zentrum $360.0(7)^\circ$ beträgt, ist die Anordnung der Liganden an diesem Metallzentrum planar. Die trigonale Anordnung der Liganden wird nur durch den spitzen $N1-Zn-N2$ -Winkel von $97.33(4)^\circ$ gestört, der durch den chelatisierenden DIPP-nacnac-Liganden vorgegeben ist.

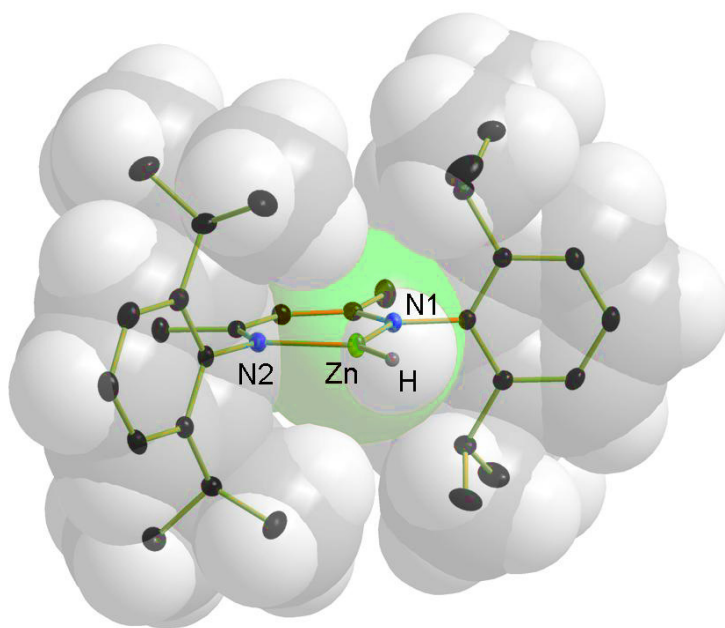


Abbildung 7-8: Kristallstruktur von $(DIPP-nacnac)ZnH$ (ORTEP-Plot mit 50 % Wahrscheinlichkeit überlagert mit dem Kalottenmodell der van-der-Waals-Radien). Zur besseren Übersicht werden die H-Atome, mit Ausnahme des Hydrid-Liganden am Zn, im ORTEP-Plot nicht dargestellt.

Auf den ersten Blick ist die monomere Natur von $(DIPP-nacnac)ZnH$ überraschend, denn die eng verwandte Verbindung $(Mes'-nacnac)ZnH$ kristallisiert als dimerer Komplex mit verbrückenden Hydrid-Liganden ($Zn-H = 1.766 \text{ \AA}$).^[35] Der Ionenradius von Zn^{2+} (vierfach koordiniert: 0.74 \AA) ist ein wenig größer als der von Mg^{2+} (vierfach koordiniert: 0.71 \AA).^[20] Die Verbindung $[(DIPP-nacnac)MgH]_2$ ist jedoch ein dimeres Molekül mit einem $Mg-H$ -Bindungsabstand von $1.96(3) \text{ \AA}$,^[17] der damit deutlich länger ist als der $Zn-H$ -Bindungsabstand in $[(Mes'-nacnac)ZnH]_2$ (1.766 \AA).^[35] Der Magnesiumhydrid-Komplex kristallisiert sogar in Anwesenheit von THF als dimere Verbindung $[(Dipp-nacnac)MgH(THF)]_2$ mit zwei koordinierten THF-Liganden aus.^[17] Dieser Unterschied im strukturellen Verhalten kann vermutlich auf den signifikant stärker kovalenten Charakter von Zink-Komplexen zurückgeführt werden. In der Tat ist

der kovalente Radius für Zink (1.22 Å) kleiner als der für Magnesium (1.41 Å).^[38] Ein Vergleich der verwandten Komplexe (DIPP-nacnac)MgN(SiMe₃)₂^[39] und (DIPP-nacnac)ZnN(SiMe₃)₂^[40] die isomorph kristallisieren, zeigt, dass die Bindungen zu Magnesium im Durchschnitt 4.5 % länger sind als die zu Zink.

Es wurde ebenfalls versucht Zinkamidoboran-Komplexe durch Deprotonierung von Ammoniaboranen mit (DIPP-nacnac)ZnH darzustellen. Dabei zeigte sich, dass die Reaktivität des Zinkhydrid-Komplexes, wie die der analogen Methyl-Verbindung (DIPP-nacnac)ZnMe, nicht ausreicht, die Ammoniaborane zu deprotonieren.

Tabelle 7-8: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) in (DIPP-nacnac)ZnH.

(DIPP-nacnac)ZnH					
Zn–N1	1.950(1)	Zn–H	1.46(2)	N1–Zn–H	131.5(7)
Zn–N2	1.952(1)	N1–Zn–N2	97.33(4)	N2–Zn–H	131.2(7)

7.4.2 Untersuchungen zur monomeren Natur von (DIPP-nacnac)ZnH

Die Kristallstruktur von monomerem (DIPP-nacnac)ZnH wird gut durch DFT-Rechnungen auf dem B97-D/TZVPP-Niveau wiedergegeben (Zn–N 1.996 Å; Zn–H 1.548 Å). Allerdings wurde auf demselben theoretischen Niveau auch ein Minimum für das Dimer [(DIPP-nacnac)ZnH]₂ (Zn–N 2.034 Å; Zn–H 1.784 Å) gefunden, welches energetisch um 9.7 kcal·mol^{–1} (korrigiert um Nullpunktenergie) stabiler ist als das Monomer. Theoretische Rechnungen geben auch die dimere Kristallstruktur von [(Mes'-nacnac)ZnH]₂ gut wieder (Zn–N 1.994 Å; Zn–H 1.768 Å). In diesem Fall führt der leicht reduzierte sterische Anspruch des Liganden zu einer noch extremeren Bevorzugung der dimeren Struktur (19.8 kcal·mol^{–1}). Die berechneten Strukturen sind in Abbildung 7-10 dargestellt (siehe Kapitel 7.8).

Da die theoretischen Rechnungen darauf hindeuten, dass die dimere Struktur [(DIPP-nacnac)ZnH]₂ in der Gasphase bei 0 K gegenüber der monomeren Struktur bevorzugt ist, wurde eine Tieftemperatur-NMR-Analyse des Komplexes in Toluol-*d*₈ durchgeführt. Dazu wurde die Probe schrittweise auf –80 °C abgekühlt. Allerdings konnte dabei das

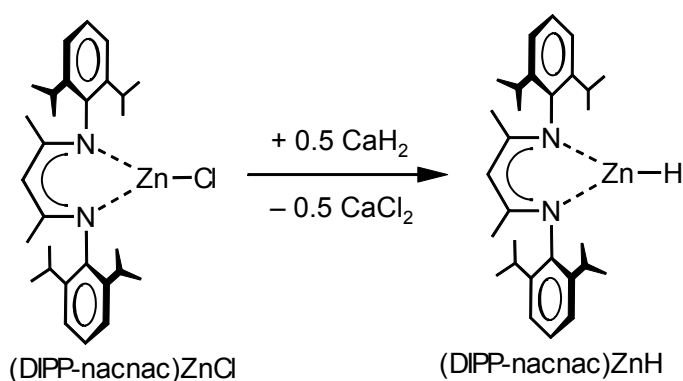
Auftreten eines neuen Signalsets, welches man einer dimeren Spezies zuordnen könnte, nicht beobachtet werden. Die Signale des Hydrid-Liganden zeigen jedoch eine signifikante Verschiebung ($\Delta\delta = 0.31$ ppm). Daneben ist eine Verschiebung bei den Methylgruppen-Signalen der *i*-Pr-Einheiten des Liganden zu beobachten. Allerdings weist nur eines der zwei Dubletts der Methylgruppen eine relativ große Verschiebung auf ($\Delta\delta = 0.09$ ppm). ROESY NMR-Spektren zeigen, dass es sich bei dieser Methylgruppe um die Methylgruppe handelt, die der Zn–H-Funktion zugewandt ist. Die anderen Signale werden dagegen kaum beeinflusst. Die Signale, bei denen eine Verschiebung auftritt, sind interessanterweise diejenigen, die von einer möglichen Bildung eines Dimers am meisten beeinflusst würden. Dies könnte ein Anzeichen für ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht sein, welches bei höheren Temperaturen aus entropischen Gründen auf die Seite des Monomers verschoben wird. Aus einem Gepulsten-Gradienten-Spin-Echo (PGSE) NMR-Experiment^[41] zur Diffusion von (DIPP-nacnac)ZnH in Toluol-*d*₈ (bei 20 °C), wurde ein hydrodynamischer Radius der Verbindung von $r = 5.2(1)$ Å berechnet. Da Messungen an monomerem (DIPP-nacnac)ZnMe den gleichen Wert für den hydrodynamischen Radius ergaben, liegt (DIPP-nacnac)ZnH in Toluol bei 20 °C größtenteils monomer vor.

Die Syntheseroute über die Reaktion eines Zinkhalogenid-Komplexes mit KNH(*i*-Pr)-BH₃ kann auch zur Synthese von (Mes-nacnac)ZnH (Mes-nacnac = HC[C(Me)N(2,4,6-(Me)₃-C₆H₂)]₂) eingesetzt werden.^[42] Der entstehende Komplex ist wie die eng verwandte Verbindung (Mes'-nacnac)ZnH in der Kristallstruktur ein dimeren Komplex [(Mes-nacnac)ZnH]₂. In Lösung liegt die Verbindung laut PGSE-NMR-Diffusionsexperimenten wahrscheinlich aber ebenfalls monomer vor.

(DIPP-nacnac)ZnH ist der erste monomere Zinkhydrid-Komplex mit dreifach koordiniertem Zink-Zentrum. Die anderen Komplexe, die eine terminale Zn-H-Funktionalität besitzen, zeigen vierfach koordinierte Zink-Zentren. Die einzige andere Zinkhydrid-Verbindung mit dreifach koordiniertem Zink-Zentrum ist ein Dimer mit verbrückend angeordneten Hydrid-Liganden: [(2,6-DIPP-C₆H₃)ZnH]₂.^[43] Im Kalottenmodell (Abbildung 7-8) kann man die extrem gute Zugänglichkeit der Zn–H-Funktionalität gut erkennen. Diese Zugänglichkeit ist eine ideale Voraussetzung für eine vielseitige Folgechemie.

7.4.3 Alternative Darstellungsmethode von (DIPP-nacnac)ZnH

Die monomere Natur von (DIPP-nacnac)ZnH und die niedrige Koordinationszahl des Metalls könnten diesen Komplex zu einem interessanten Ausgangsmaterial für Anwendungen in der Reduktionschemie, Katalyse oder als Mimetikum für Zink-basierte Enzyme machen. Daher wurde im Arbeitskreis von Prof. Harder eine noch attraktivere Route entwickelt, um diesen potentiell nützlichen Komplex darzustellen.^[27]



Schema 7-7: Alternative Synthesemöglichkeit für (DIPP-nacnac)ZnH.

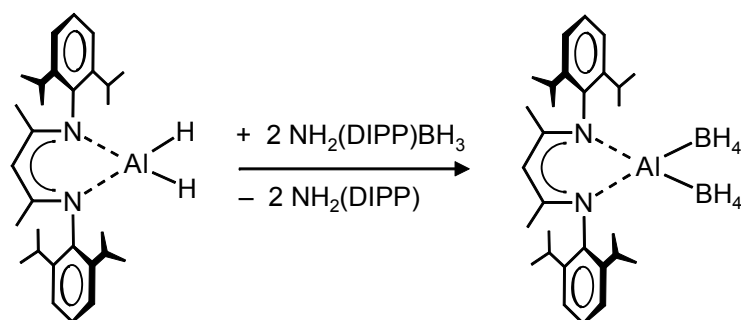
Eine Salzmetathese mit dem gut zugänglichen (DIPP-nacnac)ZnCl und einem Metallhydrid wäre günstiger als die Zinkfluorid/Silan-Route^[35, 36] und auch als die Amidoboranroute. In solchen Synthesen werden üblicherweise die hoch reaktiven Metallhydride NaH und KH eingesetzt. In letzter Zeit ist jedoch das Interesse an der Verwendung der kostengünstigeren und inerten Metallhydride LiH und CaH₂ gestiegen. Beide Metallhydride besitzen extrem hohe Gitterenergien und zeigen keine Reaktion gegenüber vielen reaktiven Funktionalitäten (daher kann CaH₂ als vielseitiges Trocknungsmittel für organische Flüssigkeiten eingesetzt werden). Andere Vorteile resultieren aus der einfachen Handhabung und der Möglichkeit einer sicheren Lagerung ohne dass die Verbindungen zerfallen. Noyori *et al.* entdeckten, dass die Kombination des praktisch inerten LiH mit einer katalytischen Menge an ZnCl₂ als Reduktionsreagenz angewendet werden kann.^[44] Zusätzlich erschien vor kurzem eine Arbeit über die Anwendung der Kombination von CaH₂ und ZnBr₂ zur Reduktion von Iminen.^[45] Diese Ergebnisse führten zu der Idee eine Lösung von (DIPP-nacnac)ZnCl in THF mit kommerziell erhältlichem CaH₂, dem günstigsten der erhältlichen

Metallhydride, zu reagieren. Dabei konnte die Chlorid-Verbindung quantitativ zum gewünschten (DIPP-nacnac)ZnH umgesetzt werden (Schema 7-7).^[27]

7.5 Versuchte Synthese von Aluminiumamidoboran-Komplexen:

Darstellung einer Aluminiumborat-Verbindung

Die Reaktion von (DIPP-nacnac)AlH₂^[46] mit Ammoniaboranen führte nicht zu den gewünschten Aluminiumamidoboran-Komplexen. Im Unterschied zur Zinkhydrid-Verbindung, die keine Reaktion mit Ammoniaboranen zeigt, liefert die Umsetzung des Lewis-acideren (DIPP-nacnac)AlH₂ mit NH₂(DIPP)BH₃ in Benzol, bei 25 °C jedoch den Aluminiumborat-Komplex (DIPP-nacnac)Al(BH₄)₂ in einer sauberen Reaktion (Schema 7-8).



Schema 7-8: Die Reaktion von (DIPP-nacnac)AlH₂ mit NH₂(DIPP)BH₃.

In den ¹H NMR-Spektren der Reaktion war die Entstehung des freienamins NH₂(DIPP) zu beobachten. Dies zeigt, dass es bei der Reaktion von (DIPP-nacnac)AlH₂ mit dem Ammoniaboran nicht zur Deprotonierung der NH-Gruppe, sondern zu einer nukleophilen Substitution der NH₂(DIPP)-Gruppe gegen einen Hydrid-Liganden und so zur Spaltung der B–N-Bindung kommt. Der Komplex (DIPP-nacnac)AlH₂ ist anscheinend wie (DIPP-nacnac)ZnH nicht reaktiv genug um das Ammoniaboran unter den gewählten Bedingungen zu deprotonieren. Die Reaktivität des Aluminiumhydrid-Komplexes ist im Vergleich zu [(DIPP-nacnac)CaH]₂ deutlich geringer. Das wird bei der Reaktion mit dem Amin NH₂(DIPP) deutlich. Um das Amin zu deprotonieren,

müssen deutlich drastischere Bedingungen (150 °C)^[47] angewendet werden, als bei der Reaktion mit dem Calciumhydrid-Komplex [(DIPP-nacnac)CaH]₂ (20 °C)^[48]

Der Komplex (DIPP-nacnac)Al(BH₄)₂ konnte aus der Reaktion in 39 % kristalliner Ausbeute isoliert und durch ¹H, ¹¹B, ¹³C NMR- und Röntgenstrukturanalyse vollständig charakterisiert werden. Die Kristallstruktur von (DIPP-nacnac)Al(BH₄)₂ zeigt einen monomeren, fast C₂-symmetrischen Komplex, der allerdings keine kristallographische Symmetrie besitzt (Abbildung 7-9, Tabelle 7-9). Die BH₄⁻-Ionen sind η² an das Aluminium-Ion gebunden. Die Al⋯H-Kontakte liegen im Bereich von 1.74(5) bis 1.81(5) Å (durchschnittlich 1.77(5) Å). Sie sind vergleichbar mit denen in α-Al(BH₄)₃ (1.73(4)-1.76(4) Å).^[49] Die Al⋯B-Abstände betragen 2.207(4) Å, bzw. 2.231(6) Å und sind etwas länger als in α-Al(BH₄)₃ (2.10(2)-2.14(2) Å). Diese auf den ersten Blick überraschende Beobachtung kann durch den H–B–H-Bisswinkel erklärt werden, der in (DIPP-nacnac)Al(BH₄)₂ (105(3)°) kleiner ist als in α-Al(BH₄)₃ (109(4)-112(3)°).

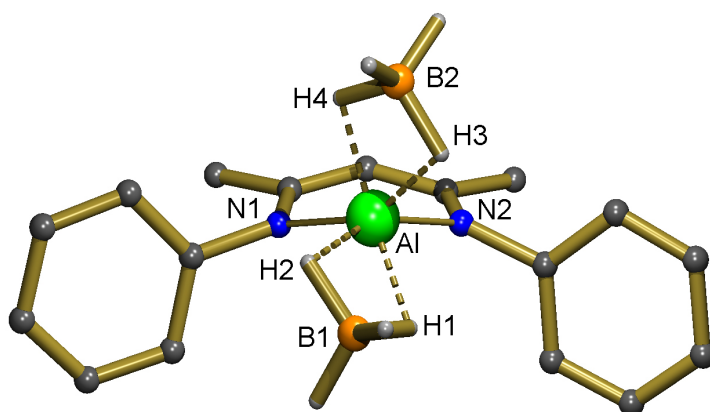
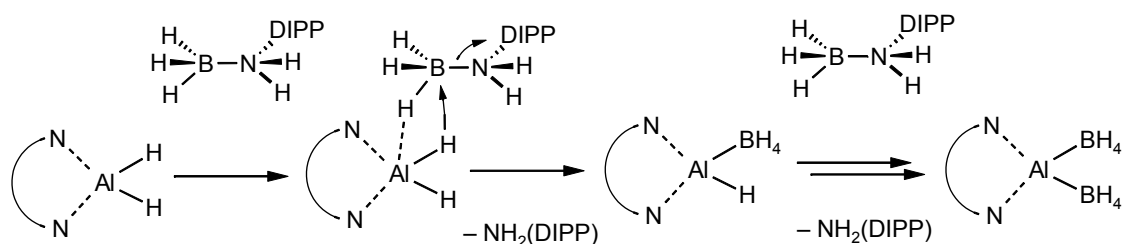


Abbildung 7-9: Kristallstruktur von (DIPP-nacnac)Al(BH₄)₂. Die *i*-Pr-Gruppen und die Wasserstoffatome werden zur besseren Übersicht nicht gezeigt. Nur die Wasserstoffatome an B sind dargestellt.

Tabelle 7-9: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) in (DIPP-nacnac)Al(BH₄)₂.

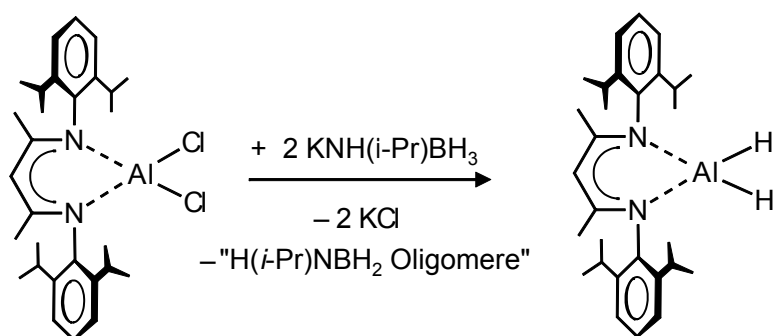
(DIPP-nacnac)Al(BH ₄) ₂					
Al–N1	1.898(3)	Al⋯H1	1.78(4)	N1–Al–N2	97.5(1)
Al–N2	1.898(3)	Al⋯H2	1.74(5)	H1–B1–H2	105(3)
Al⋯B1	2.207(4)	Al⋯H3	1.76(4)	H3–B2–H4	105(3)
Al⋯B2	2.231(6)	Al⋯H4	1.81(5)		



Schema 7-9: Möglicher Mechanismus der Bildung von $(\text{DIPP-nacnac})\text{Al}(\text{BH}_4)_2$. Der bidentate, chelatisierende Ligand ist der DIPP-nacnac-Ligand.

Ein spekulativer Mechanismus der B–N-Bindungsspaltung bei der Synthese von $(\text{DIPP-nacnac})\text{Al}(\text{BH}_4)_2$ ist in (Schema 7-9) skizziert. Darin koordiniert das Ammoniaboran zunächst über ein hydridisches B–H-Wasserstoffatom an das Lewis-acide Aluminiumzentrum. Danach erfolgt der nukleophile Angriff des Hydrid-Liganden an das Boratom und die Abspaltung des Amins.

Die Salzmetatheseroute zur Darstellung der gewünschten Aluminiumamidoboran-Komplexe führte, wie bei Zink, zur Bildung der entsprechenden Aluminiumhydrid-Verbindungen. Die Reaktionen von $(\text{DIPP-nacnac})\text{AlCl}_2$ mit $\text{KNH}(i\text{-Pr})\text{BH}_3$ und $\text{KNH}(\text{DIPP})\text{BH}_3$ wurden durch ^1H NMR-Spektroskopie verfolgt. Dabei konnte die Bildung von $(\text{DIPP-nacnac})\text{AlH}_2$ aus der Chlorid-Vorstufe in guten Ausbeuten (80 %) durch einen Vergleich mit Referenzspektren^[46] nachgewiesen werden (Schema 7-10). Durch die Zugabe von Hexan lässt sich $(\text{DIPP-nacnac})\text{AlH}_2$ in Form von dünnen Plättchen kristallin erhalten. Das zeigt erneut, dass die Salzmetathese einer Metallhalogenid-Verbindung mit einem Metallamidoboran-Komplex zur Darstellung von Metallhydrid-Verbindungen eingesetzt werden kann.

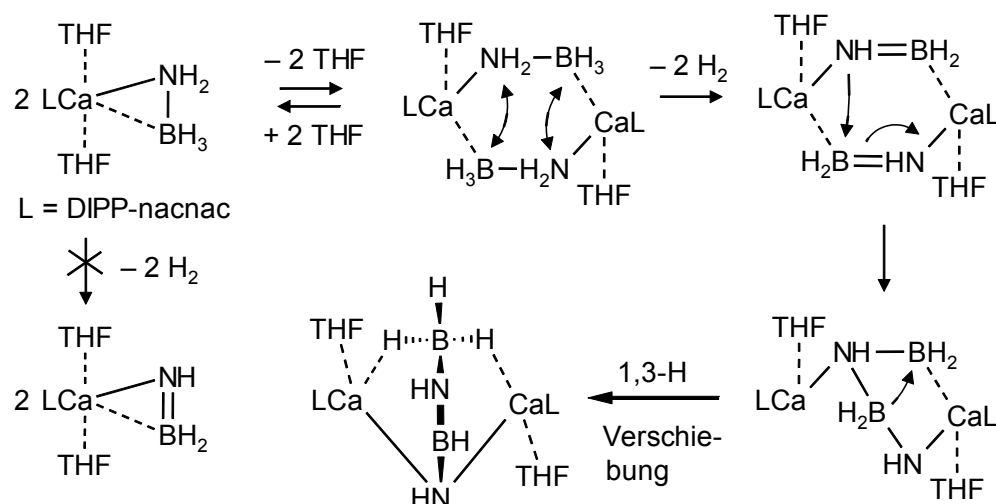


Schema 7-10: Darstellung von $(\text{DIPP-nacnac})\text{AlH}_2$.

7.6 Diskussion der beobachteten Zerfallsprozesse

Die in diesem Kapitel präsentierten Ergebnisse zeigen, dass der thermische Zerfall von Metallamidoboran-Komplexen stark vom Metall beeinflusst werden kann. In Kapitel 5.3 wurde der Zerfall des Calcium-Komplexes **1Ca(H)** vorgestellt. Es ist wahrscheinlich, dass dieser Zerfall über dinukleare Intermediate verläuft (Schema 7-11). Diese Annahme basierte auf den Beobachtungen, dass der Komplex **1Ca(H)** in THF-Lösung thermisch sehr stabil ist und Wasserstoff erst bei Temperaturen $>100\text{ }^{\circ}\text{C}$ freisetzt, während die Dehydrogenierung in Benzol-Lösung schon bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ beginnt. Daher ist es gut möglich, dass der erste Schritt der Verlust des THF-Moleküls aus der Koordinationssphäre ist. Tatsächlich verliert der Komplex im Kristall unter Vakuum schon leicht THF. Dadurch könnte die Bildung eines dimeren Intermediats eingeleitet werden, in dem Kontakte zwischen hydridischen und protischen Wasserstoffatomen unterschiedlicher Amidoboran-Ionen ausgebildet werden können. Solche $\text{N-H}^{\delta+}\cdots\text{H}^{\delta-}\text{-B}$ -Kontakte sind als relativ schwach anzusehen (ca. $4\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).^[50] Sie werden aber auch in der Kristallstruktur von NH_3BH_3 gefunden und sind für die feste Form von NH_3BH_3 unter Standardbedingungen verantwortlich.^[13] Während die intramolekulare Freisetzung von H_2 aus Metallamidoboran-Komplexen laut theoretischen Rechnungen ein Pfad hoher Energie ist,^[11, 12] könnten die $\text{N-H}^{\delta+}\cdots\text{H}^{\delta-}\text{-B}$ -Kontakte zwischen den Amidoboran-Ionen im Dimer die Energie des Übergangszustands deutlich absenken. Demzufolge wurde erwartet, dass der dimere Komplex **1Mg(*i*-Pr)** Wasserstoff bei relativ niedrigen Temperaturen freisetzt. Allerdings startete der Zerfall in Benzol erst bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ und darüber hinaus führte das Erhitzen des Komplexes auf $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Bildung eines anderen Produktes als bei der Calcium-Verbindung.

Über den Aggregatzustand des Magnesiumamidoboran-Komplexes in Lösung sind keine Informationen bekannt. Die Kristalle des Dimers lösen sich in Benzol erst ab Temperaturen $> 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dabei ist es nicht unwahrscheinlich, dass das Dimer unter diesen Bedingungen aus entropischen Gründen in monomere Spezies zerfällt. Dies könnte die eher hohen Zerfallstemperaturen erklären. Die Zerfallsreaktion ist sauber und $[(\text{DIPP-nacnac})\text{MgH}]_2$ und $[(i\text{-Pr})\text{NBH}]_3$ sind die beiden einzigen beobachteten Produkte. Im Gegensatz dazu, zerfällt die entsprechende Calcium-Verbindung zum Produkt **2Ca(*i*-Pr)**, welches die BNB-N-Spezies $[\text{N}(i\text{-Pr})\text{-BH-N}(i\text{-Pr})\text{-BH}_3]^{2-}$ enthält.



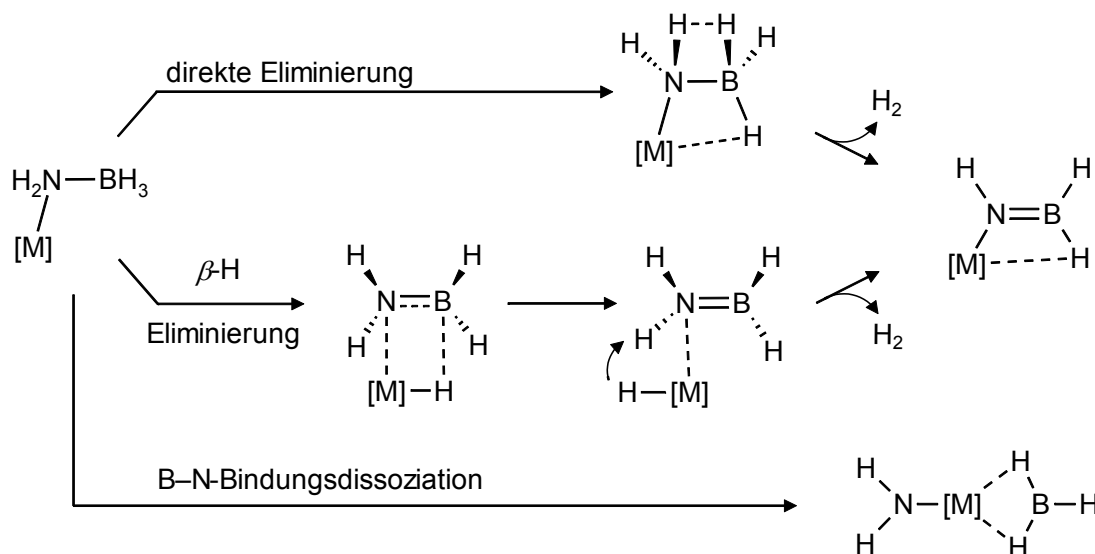
Schema 7-11: Möglicher Mechanismus der Eliminierung von H_2 aus $1\text{Ca}(\text{H})$. Die Eliminierung verläuft wahrscheinlich über ein dimeres Intermediat, in dem $\text{N-H}^{\delta+}\cdots\text{H}^{\delta-}\text{-B}$ -Kontakte eine entscheidende Rolle spielen (L = DIPP-nacnac).

Bei der Salzmetathese von Zink- und Aluminiumhalogenid-Verbindungen mit Kaliumamidoboran-Komplexen entstehen ebenfalls Metallhydrid-Komplexe. Dabei bilden sich wahrscheinlich zuerst die entsprechenden Zink- und Aluminiumamido-boran-Komplexe, zerfallen dann aber über β -Wasserstoffeliminierung zu den Metallhydrid-Verbindungen. Die Amidoboran-Komplexe sind dabei instabil und konnten in den Experimenten nicht nachgewiesen werden.

Diese Unterschiede lassen sich gut vor dem Hintergrund neuer theoretischer Arbeiten von Kim *et al.*, zum thermischen Zerfall von LiNH_2BH_3 ,^[12] diskutieren. Es sollte bemerkt werden, dass obwohl die Autoren nicht über die experimentell beobachteten Zerfallsprodukte der analogen Calciumamidoboran-Komplexe informiert waren, zwei wichtige Aspekte der theoretischen Betrachtungen mit den hier präsentierten Beobachtungen übereinstimmen: 1) Der Zerfall dimerer Metallamidoboran-Komplexe ist gegenüber monomeren Modellverbindungen bevorzugt und 2) die beiden Hauptpfade mit niedrigster Aktivierungsenergie führen zu Produkten, die im Rahmen der hier präsentierten experimentellen Arbeiten isoliert werden konnten. Diese Produkte sind das $[\text{NH-BH-NH-BH}_3]^{2-}$ -Dianion und das Borylamid-Ion HN=BH_2^- (Kapitel 5).

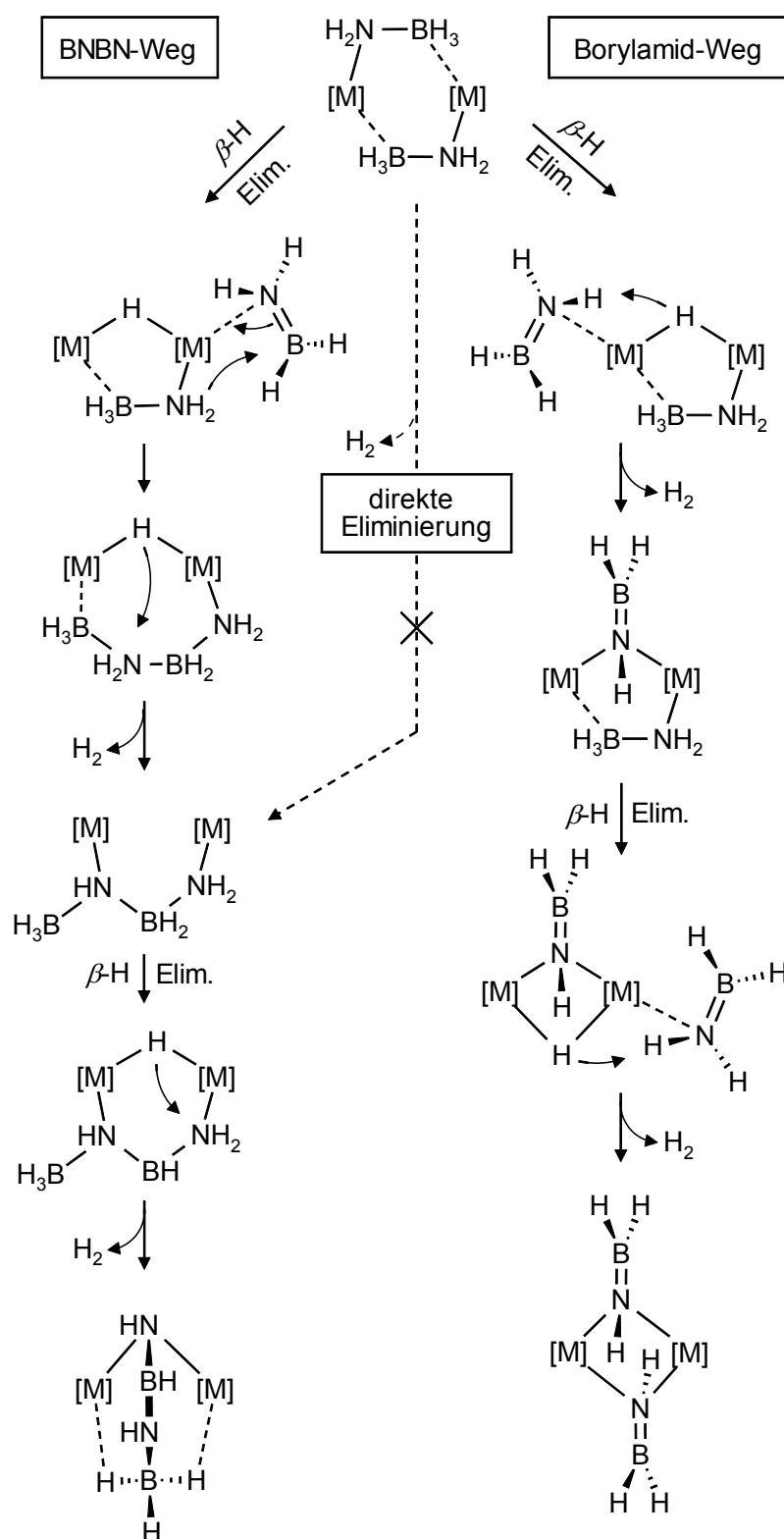
Kim *et al.* berechneten, dass die direkte (intramolekulare) H_2 -Freisetzung in monomerem LiNH_2BH_3 die sehr hohe Aktivierungsenergie von $59 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ benötigt

(Schema 7-12). Sogar die Spaltung der B–N-Bindung, die zur Bildung von LiNH_2 und BH_3 führen würde, wäre energetisch günstiger ($55 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Die Bildung des Borylamid-Produktes $\text{LiNH}=\text{BH}_2$ über eine β -Wasserstoffeliminierung ist dagegen klar bevorzugt ($33 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).^[12] Die β -Wasserstoffeliminierung ist in dieser Reaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.



Schema 7-12: Generelle Zerfallswege für monomere Metallamidoboran-Komplexe. Für LiNH_2BH_3 wurden folgende Aktivierungsenergien berechnet: Direkte Eliminierung von $\text{H}_2 = 59 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, β -Wasserstoffeliminierung und darauf folgende Bildung einer Borylamid-Spezies $= 33 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$; B–N-Bindungsdissoziation $55 = \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.^[12]

Die Dimerisierung zweier LiNH_2BH_3 -Spezies ist exotherm mit $-36 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ und die β -Wasserstoffeliminierung in diesem dimeren Aggregat ist sogar noch stärker bevorzugt: Die berechnete Aktivierungsenergie beträgt hier nur $27 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Schema 7-13). Das entstehende Produkt ist ein gemischtes Amidoboran-/Hydrid-Dimer mit einem koordinierten $\text{H}_2\text{B}=\text{NH}_2$ -Fragment. An diesem Punkt teilt sich der Reaktionspfad: $\text{H}_2\text{B}=\text{NH}_2$ wird entweder nukleophil durch das Amidoboran-Ion angegriffen, was zur Bildung einer BNB-N-Spezies führt, oder es wird durch den Hydrid-Liganden deprotoniert. Dieser Fall führt zur Bildung eines Borylamid-Komplexes. Die Gesamtaktivierungsenergie des Borylamid-Wegs ($47 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) ist dabei deutlich höher als für den BNB-N-Weg ($34 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).



Schema 7-13: Generelle Zerfallswege für dimere Metallamidoboran-Komplexe. Für $(LiNH_2BH_3)_2$ wurden die folgenden Aktivierungsenergien berechnet: BNBC-Weg = $34 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ und Borylamid-Weg = $47 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Die direkte H₂-Eliminierung aus dem dimeren Modellsystem wurde nicht berechnet. Wie in Schema 7-11 vorgestellt, könnte hier die Kombination von hydridischen und protischen Wasserstoffatomen unterschiedlicher Amidoboran-Ionen einen Zerfallsweg mit niedriger Energie darstellen. Im Arbeitskreis von Prof. Dr. Harder durchgeführte Versuche, ein plausibles theoretisches Modell eines solchen Übergangszustands zu optimieren, waren jedoch nicht erfolgreich. Sie führten nur zu Geometrien mit hoher Energie.^[51] Daher scheint es, dass die β -Wasserstoffeliminierung der Schlüsselschritt und Metallhydrid-Komplexe die ersten Intermediate in allen Zerfallsprozessen sind.

Die in Schema 7-12 und Schema 7-13 dargestellten Zerfallswege erklären die experimentell beobachteten Zerfallsprodukte von Ca, Mg, Zn und Al. Es zeigte sich, dass die Calciumamidoboran-Komplexe **1**Ca(H), **1**Ca(Me) und **1**Ca(*i*-Pr) mit den kleineren Substituenten am Amidoboran-Stickstoff (H, Me, *i*-Pr), bei niedrigeren Temperaturen zerfallen und dabei generell dem Pfad mit der niedrigsten Energiebarriere, dem BNN-Weg, folgen (Kapitel 5). Der sehr große DIPP-Substituent am N verhindert den Zerfall über diese Route und zwingt das System über einen Weg mit höherer Aktivierungsbarriere, den Borylamid-Weg, zu zerfallen. Damit übereinstimmend zerfiel diese Verbindung auch erst bei hohen Temperaturen von 120 °C.

Auch beim Zerfall der Magnesiumamidoboran-Komplexe ist die β -Wasserstoffeliminierung vermutlich der erste Schritt. Jedoch besitzen die Magnesium-Intermediate kovalentere Bindungen und sind daher weniger reaktiv als die verwandten Calcium-Verbindungen. Daher könnten die *in situ* dargestellten H(R)N=BH₂-Spezies in der Lage sein die Koordinationssphäre des Metalls zu verlassen und zu [H(R)NBH₂]_n oligomerisieren. Wenn man die hohen Temperaturen in Betracht zieht, die für den Zerfall der Magnesiumamidoboran-Komplexe benötigt werden, ist es gut möglich, dass die Abspaltung der H(R)N=BH₂-Spezies auch aus entropischer Sicht begünstigt ist. Daher wird [(DIPP-nacnac)MgNH(*i*-Pr)BH₃]₂ nahezu quantitativ zu [(DIPP-nacnac)MgH]₂ und [(*i*-Pr)NBH]₃ umgesetzt. Das substituierte Borazin entsteht dabei wahrscheinlich durch Dehydrogenierung von zuerst gebildeten [H(*i*-Pr)N=BH₂]_n-Oligomeren. Das sterisch besser abgeschirmte H(DIPP)N=BH₂ oligomerisiert weniger leicht. Zusätzlich ist es acider als H(*i*-Pr)N=BH₂. Bei den hohen Zerfallstemperaturen (120 °C) kann es durch den Hydrid-Komplex deprotoniert werden, wodurch die Borylamid-Verbindung **3**Mg(DIPP) entsteht.

Der Vergleich der Zerfallstemperaturen der entsprechenden Calcium- und Magnesium-Komplexe zeigt, dass die Calcium-Verbindungen bei niedrigeren Temperaturen zerfallen. Experimentelle Studien von Autrey *et al.* zur Kinetik des Zerfalls von Lithium-, Natrium- und Kaliumamidoboran-Komplexen im Festkörper^[52] bestätigen ebenfalls den in Schema 7-13 gezeigten BNBZ-Zerfallsweg. Die Reaktion und die nach der Freisetzung von einem Äquivalent H₂ erhaltenen dehydrogenierten Produkte wurden mittels ¹¹B MAS-NMR-Spektroskopie analysiert. Dabei wurden BH₃- und BH-Gruppen in Übereinstimmung mit Produkten der Form M₂[N(R)=BH–N(R)–BH₃] identifiziert. Die Untersuchungen von Autrey *et al.* deuten darauf hin, dass bei der Bildung des Metallhydrids im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Bruch der B–H-Bindung eine Rolle spielt. Sie beobachteten, dass für die Zerfallsgeschwindigkeit der Alkalimetallamidoboran-Verbindungen folgender Trend sichtbar ist: K > Na > Li. Diese Beobachtung stimmt mit der Ionizität der Bindungen der Metalle K > Na > Li überein. Zur β-Wasserstoffeliminierung muss eine M–N- und eine B–H-Bindung gebrochen und eine M–H-Bindung und eine partielle B=N-Doppelbindung neu gebildet werden. Die M–N-Bindung ist schwächer für die reaktiveren, ionischeren Verbindungen und dadurch leichter zu brechen. Dies ist mit dem beobachteten Trend der Zerfallsgeschwindigkeit in Übereinstimmung. Allerdings ist auch die neu entstehende M–H-Bindung schwächer. Wahrscheinlich wirkt sich die Ionizität des Komplexes auch auf die B–H-Bindung aus: Die höhere Ladung am N führt zu einer stärkeren B–N-Bindung, wodurch die B–H-Bindung geschwächt wird. Dies kann auch durch IR-Spektroskopie belegt werden: Das Signal der B–H-Streckschwingung von KNH(Me)BH₃ ist gegenüber dem in NaNH(Me)BH₃ zu geringeren Wellenzahlen verschoben,^[52] was eine schwächere B–H-Bindung anzeigt. Daraus lässt sich schließen, dass der Zerfall der Metallamidoboran-Komplexe leichter erfolgt, je höher die Ionizität der Bindungen ist. Die beobachteten Zerfallstemperaturen der hier vorgestellten Magnesium- und Calcium-Modellsysteme (Ca < Mg) und auch die der homoleptischen Komplexe Ca(NH₂BH₃)₂ und Sr(NH₂BH₃)₂ (Sr < Ca),^[2, 53] zeigen diesen Trend.

Die Aluminium- und Zinkamidoboran-Komplexe folgen diesem Trend jedoch nicht. Anstatt stabile Amidoboran-Verbindungen zu bilden, zerfallen die Komplexe direkt nach ihrer Bildung zu Hydrid-Verbindungen. Offensichtlich bevorzugen die kovalen-

teren Metalle Zink und Aluminium die Bildung von Metallhydrid- gegenüber Amidoboran-Komplexen. Umfangreiche theoretische Betrachtungen könnten hier hilfreich sein, um die Einflüsse des Metalls auf den thermischen Zerfall von Metallamidoboran-Verbindungen vollständig aufzuklären.

Darüber hinaus ist ungeklärt, welchen Einfluss Aggregationseffekte spielen. Während die Calcium-Verbindungen den Zerfall über den BNBW-Weg bevorzugen, zerfallen die Magnesium-Verbindungen zu mehreren Produkten. Nur in einem Fall wurden Spuren des BNBW-Produktes isoliert. Bis jetzt konnten jedoch keine Informationen über den Aggregationszustand der Komplexe in Lösung erhalten werden. Calcium-Verbindungen besitzen im Allgemeinen eine höhere Neigung zu aggregieren als homologe Verbindungen mit dem kleineren Magnesium-Ion. Ein dimeres Intermediat könnte den Zerfall über den BNBW-Weg deutlich erleichtern. In einem monomeren Modell können BNBW-Produkte nur durch eine intermolekulare Reaktion zwischen *in situ* erzeugten $H(R)N=BH_2$ -Spezies und der Ausgangsverbindung $LMNH(R)BH_3$ gebildet werden. Um den Einfluss der Aggregation weiter zu klären werden in Kapitel 8 die Synthese und der thermische Zerfall von dinuklearen Magnesiumamidoboran-Komplexen besprochen.

Die Reaktion des Aluminiumhydrid-Komplexes $(DIPP-nacnac)AlH_2$ mit $NH_2(DIPP)-BH_3$ führt interessanterweise zur Bildung von $(DIPP-nacnac)Al(BH_4)_2$ und $NH_2(DIPP)$ unter Spaltung der B–N-Bindung. Dies zeigt, dass Metallhydride die B–N-Bindung durch eine nukleophile Substitution spalten können. Ein ähnlicher Mechanismus könnte auch für die Entstehung der Magnesiumborat-Spezies $(DIPP-nacnac)MgBH_4$ bei der katalytischen Bildung des Bis(amino)borans $HB[NH(DIPP)]_2$ verantwortlich sein (Kapitel 7.3.3). Das entsprechende Amin $NH_2(DIPP)$ konnte in den 1H NMR-Spektren dieser Reaktion jedoch nicht nachgewiesen werden.

Eine nukleophile Substitution am Ammoniboran ist möglicherweise auch für die Freisetzung von NH_3 während des thermischen Zerfalls von Metallamidoboran-Komplexen verantwortlich. NH_3 konnte als Nebenprodukt beim thermischen Zerfall von Proben von $M(NH_2BH_3)_n$ ($M, n = Na, 1; Sr, 2$) beobachtet werden, die durch Kugelmahltechniken^[53, 54] aus Metallhydriden und NH_3BH_3 hergestellt worden sind. Bei Proben, die in flüssiger Phase synthetisiert wurden, konnte die Freisetzung von NH_3 bis jetzt noch nicht beobachtet werden. Während des thermischen Zerfalls, der hier

vorgestellten Magnesium- und Calcium-Modellsysteme und auch bei den Untersuchungen zu Zinkamidoboran-Komplexen wurde ebenfalls keine Freisetzung von Aminen beobachtet. Da bei Kugelmahltechniken die Vermischung der Reagenzien schlechter als bei Synthesen in Lösung erfolgt, ist es möglich, dass sich noch nicht abreagiertes NH_3BH_3 und das entsprechende Metallhydrid in der Probe befinden. Durch nukleophile Substitution könnte daraus während des thermischen Zerfalls das entsprechende Metallborat entstehen und NH_3 freigesetzt werden. Tatsächlich konnten BH_4^- -Spezies in den ^{11}B NMR-Spektren der Zerfallsreaktionen in geringen Mengen beobachtet werden.^[54]

7.7 Zusammenfassung

Metallamidoboran-Komplexe mit den Metallen Magnesium und Kalium, mit unterschiedlichen Substituenten am Amidoboranstickstoffatom, konnten synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. Der thermische Zerfall der Komplexe wurde untersucht und führte im Fall der Magnesium-Verbindungen zu Zerfallsprodukten, die sich teilweise deutlich von denen der homologen Calcium-Verbindungen unterscheiden.

Die Reaktion des heteroleptischen Magnesium-Komplexes $(\text{DIPP-nacnac})\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $\text{NH}_2(\text{DIPP})\text{BH}_3$ resultierte in einem katalytischen Zerfall des Ammoniaborans zum Bis(amino)boran $\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2$. Da diese Verbindung durch zweifache Deprotonierung einen nützlichen Bora-Amidinat-Liganden liefert, wurde eine günstige, atomeffiziente Syntheseroute für diese Verbindung entwickelt.

Eine Synthese von Amidoboran-Verbindungen mit den Metallen Zink und Aluminium war nicht erfolgreich. Das acideste Ammoniaboran $\text{NH}_2(\text{DIPP})\text{BH}_3$ lässt sich sowohl durch $(\text{DIPP-nacnac})\text{ZnMe}$, $(\text{DIPP-nacnac})\text{ZnH}$ als auch durch $(\text{DIPP-nacnac})\text{AlH}_2$ nicht deprotonieren. Mit dem Aluminium-Komplex findet anstatt der Deprotonierung der NH-Gruppe eine nukleophile Substitution an der BH_3 -Einheit statt, wodurch der Borat-Komplex $(\text{DIPP-nacnac})\text{Al}(\text{BH}_4)_2$ und das Amin $\text{NH}_2(\text{DIPP})$ gebildet werden.

Durch Salzmetathese der Metallhalogenid-Komplexe von Zink und Aluminium mit Kaliumamidoboran-Komplexen entstehen Metallhydrid-Verbindungen in guten

Ausbeuten. Diese generell anwendbare Methode lieferte den monomeren Komplex (DIPP-nacnac)ZnH, der durch seine gut zugängliche Hydrid-Funktionalität interessant sein könnte.

Aus den Ergebnissen konnten folgende Schlussfolgerungen zum Zerfall von Metallamidoboran-Komplexen gewonnen werden:

- i) Der erste Schritt beim Zerfall von Metallamidoboran-Komplexen ist sehr wahrscheinlich eine β -Hydrideliminierung. Dadurch entsteht ein Metallhydrid-Intermediat und ein Aminoboran $H(R)N=BH_2$. Der weitere Reaktionsverlauf ist abhängig vom Metall und dem Substituenten R.
- ii) Metalle, die für die Bildung ihrer milderen Reagenzien bekannt sind (wie Zn^{2+}), gehen leicht die Bildung stabiler Metallhydrid-Komplexe ein, die nicht weiter reagieren und in guten Ausbeuten isoliert werden können. Im Fall von Ca^{2+} werden hoch reaktive Metall-Intermediate gebildet, die direkt mit den freigesetzten $H(R)N=BH_2$ -Spezies reagieren. Die Magnesium-Verbindungen besitzen eher eine mittlere Reaktivität, so dass in einigen Fällen Magnesiumhydrid-Komplexe isoliert werden können, während in anderen Fällen eine Weiterreaktion stattfindet.
- iii) Die weitere Reaktion des Aminoborans $H(R)N=BH_2$ hängt anscheinend stark vom Substituenten R und der Natur des Metalls ab. Die Spezies mit den kleinen Substituenten sind reaktiv und können entweder die Koordinationssphäre des Metalls verlassen und zu $[H(R)NBH_2]_n$ oligomerisieren oder werden nukleophil vom Amidoboran-Ion $NH(R)BH_3^-$ angegriffen. Die letztgenannte Möglichkeit führt schließlich zur Bildung der BBN-Spezies mit dem $[N(R)-BH-N(R)BH_3]^{2-}$ -Dianion. Dies ist theoretischen Rechnungen zufolge der Weg niedrigster Energie. Er findet, abhängig vom Metall, bei relativ niedrigen Temperaturen statt. Das Aminoboran mit dem sterisch anspruchsvollen DIPP-Substituenten oligomerisiert nicht, kann aber durch das Metallhydrid-Intermediat deprotoniert werden. Dabei entsteht das Borylamid-Ion $[N(DIPP)=BH_2]^-$. In Übereinstimmung mit theoretischen Rechnungen, nach denen dies ein Reaktionspfad mit höherer Aktivierungsenergie ist, benötigt diese Reaktion drastischere Bedingungen.

7.8 Experimenteller Teil

Die folgenden Ausgangsmaterialien wurden durch die Synthese gemäß entsprechender Literaturvorschriften erhalten: $\text{NH}_2(\text{R})\text{BH}_3$ mit $\text{R} = \text{H}$ und Me ,^[8] *i*-Pr, DIPP (Kapitel 5.6). $(\text{DIPP-nacnac})\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2$,^[39] $[(\text{DIPP-nacnac})\text{MgH}]_2$,^[17] $(\text{DIPP-nacnac})\text{ZnMe}$ und $(\text{DIPP-nacnac})\text{ZnCl}$,^[55] $(\text{DIPP-nacnac})\text{AlH}_2$,^[46] $(\text{DIPP-nacnac})\text{AlCl}_2$.^[56] Die $(n\text{-Bu})_2\text{Mg}$ -Lösung in Heptan und $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ wurden von Acros Organics geliefert und ohne weitere Reinigung verwendet.

Synthese von $\text{KNH}(i\text{-Pr})\text{BH}_3$: $\text{NH}_2(i\text{-Pr})\text{BH}_3$ (0.50 mg 6.85 mmol) und $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (1.29 g 6.81 mmol) wurden in 20 mL Toluol gelöst und die Lösung eine Stunde gerührt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel. Der erhaltene Niederschlag wurde abzentrifugiert, mit 10 mL Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.55 mg, 4.95 mmol 72 %. Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{BKN}$ ($M = 111.05$): C 32.45, H 9.99; gefunden C 32.16, H 9.87. $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (300 MHz, $[\text{THF-}d_8]$, 20 °C): $\delta = -0.71$, (m, 1H, NH), 0.92 (d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6.0$ Hz, 6H, *i*-Pr), 1.42 (d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 4.3$ Hz, 3H, BH_3), 2.58 (sept, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6.0$ Hz, 1H, *i*-Pr). ^{11}B NMR (160 MHz, $[\text{THF-}d_8]$, 20 °C): $\delta = -18.9$ (q, $^1\text{J}(\text{B,H}) = 82.1$ Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, $[\text{THF-}d_8]$, 20 °C): 26.8 (*i*-Pr), 51.5 (*i*-Pr).

Synthese von $\text{KNH}(\text{DIPP})\text{BH}_3$: $\text{NH}_2(\text{DIPP})\text{BH}_3$ (500 mg 2.62 mmol) und $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (522 mg 2.62 mmol) wurden in 10 mL Benzol gelöst. Die Reaktionsmischung wurde eine Stunde gerührt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel. Der erhaltene Niederschlag wurde abzentrifugiert, mit 6 mL Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 524 mg, 2.29 mmol 87 %. Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{BKN}$ ($M = 229.21$): C 62.88, H 9.23; gefunden C 61.58, H 9.23. ^1H NMR (500 MHz, $[\text{THF-}d_8]$, 20 °C): $\delta = 1.15$ (d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6.8$ Hz, 6H, *i*-Pr), 1.88 (d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 3.8$ Hz, 3H, BH_3), 2.70 (q, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 3.8$ Hz, 1H, NH), 3.56 (sept, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6.8$ Hz, 4H, *i*-Pr), 6.36 (t, $^3\text{J}(\text{B,H}) = 7.5$ Hz, 1H, Aryl), 6.75 (d, $^3\text{J}(\text{B,H}) = 7.5$ Hz, 2H, Aryl). ^{11}B NMR (160 MHz, $[\text{THF-}d_8]$, 20 °C): $\delta = -17.5$ (q, $^1\text{J}(\text{B,H}) = 85.3$ Hz, BH_3). ^{13}C NMR (75 MHz, $[\text{THF-}d_8]$, 20 °C): $\delta = 24.5$ (*i*-Pr), 28.4 (*i*-Pr), 115.8 (Aryl), 123.0 (Aryl), 137.0 (Aryl), 154.7 (Aryl).

Synthese von $1\text{Mg}(\text{H})$: Eine Lösung von NH_3BH_3 (18 mg, 0.583 mmol) in 0.1 mL THF wurde zu einer Lösung von $(\text{DIPP-nacnac})\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2$ (240 mg, 0.398 mmol) in

3.0 mL Benzol gegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung über Nacht stehen gelassen, wobei farblose Kristalle von **1Mg(H)** aus der Lösung ausfielen. Ausbeute: 160 mg, 0.339 mmol, 85 %. Durch Umkristallisation aus einem Hexan/THF-Gemisch konnten Kristalle des THF-Adduktes **1Mg(H)(THF)** erhalten werden, die für die Einkristall-Röntgenbeugungs-Analyse geeignet waren. Elementaranalyse (%) berechnet für $C_{29}H_{46}BMgN_3$ ($M = 471.83$): C 73.82, H 9.83; gefunden C 73.56, H 9.85. $^1H\{^{11}B\}$ NMR (300 MHz, [Benzol- d_6 /THF- d_8] 4/1, 20 °C): $\delta = -0.51$ (q, $^3J(H,H) = 6.0$ Hz, 2H, NH_2), 1.19 (d, $^3J(H,H) = 6.9$ Hz, 12H, *i*-Pr), 1.22 (d, $^3J(H,H) = 6.9$ Hz, 12H, *i*-Pr), 1.62 (s, 6H, Me Rückgrat), 1.77 (t (br), 3H, BH_3), 3.20 (sept, $^3J(H,H) = 6.9$ Hz, 4H, *i*-Pr), 4.78 (s, 1H, H Rückgrat), 7.10-7.13 (m, 5H, Aryl), 7.21 (m, 1H, Aryl). ^{11}B NMR (160 MHz, [Benzol- d_6 /THF- d_8] 4/1, 20 °C): $\delta = -22.4$ (q, $^1J(B,H) = 87.2$ Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, [Benzol- d_6 /THF- d_8] 4/1, 20 °C): $\delta = 24.5$ (*i*-Pr), 24.6 (*i*-Pr), 25.0 (Me Rückgrat), 28.2 (*i*-Pr), 94.8 (Rückgrat), 124.8 (Aryl), 125.1 (Aryl), 142.4 (Aryl), 146.5 (Aryl), 168.5 (Rückgrat).

Synthese von 1Mg(Me): Eine Lösung von $NH_2(Me)BH_3$ (15 mg, 0.334 mmol) in 0.1 mL THF wurde zu einer Lösung von (DIPP-nacnac) $MgN(SiMe_3)_2$ (200 mg, 0.332 mmol) in 2.0 mL Benzol gegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung über Nacht stehen gelassen, wobei farblose Kristalle von **1Mg(Me)** aus der Lösung ausfielen. Ausbeute: 138 mg, 0.247 mmol, 74 %. Elementaranalyse (%) berechnet für $C_{34}H_{56}BMgN_3O$ ($M = 557.94$): C 73.19, H 10.12; gefunden C 72.88, H 9.72. $^1H\{^{11}B\}$ NMR (500 MHz, [Benzol- d_6 /THF- d_8] 4/1, 20 °C): $\delta = -0.40$ (m, 1H, NH), 1.15 (d, $^3J(H,H) = 6.9$ Hz, 12H, *i*-Pr), 1.23 (d, $^3J(H,H) = 6.9$ Hz, 12H, *i*-Pr), 1.47 (m, 4H, THF), 1.60 (s, 6H, Me Rückgrat), 1.63 (d, $^3J(H,H) = 4.6$ Hz, 3H, BH_3), 1.64 (d, $^3J(H,H) = 6.5$ Hz, 3H, NMe), 3.18 (sept, $^3J(H,H) = 6.9$ Hz, 4H, *i*-Pr), 3.53 (m, 4H, THF), 4.77 (s, 1H, H Rückgrat), 7.07-7.08 (m, 6H, Aryl). ^{11}B NMR (160 MHz, [Benzol- d_6 /THF- d_8] 4/1, 20 °C): $\delta = -19.0$ (q, $^1J(B,H) = 86.5$ Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, [Benzol- d_6 /THF- d_8] 4/1, 20 °C): $\delta = 24.5$ (*i*-Pr), 24.7 (*i*-Pr), 24.8 (Me Rückgrat), 25.8 (THF), 28.2 (*i*-Pr), 37.2 (NMe), 67.8 (THF), 94.9 (Rückgrat), 123.8 (Aryl), 125.1 (Aryl), 142.4 (Aryl), 146.8 (Aryl), 168.5 (Rückgrat).

Synthese von 1Mg(*i*-Pr): $NH_2(i\text{-Pr})BH_3$ (24 mg, 0.329 mmol) und (DIPP-nacnac) $MgN(SiMe_3)_2$ (200 mg, 0.332 mmol) wurden in 2.0 mL Benzol gelöst. Diese Reaktionslösung wurde über Nacht stehen gelassen. Dies führte zur Präzipitation

farbloser Kristalle des Produktes **1Mg(*i*-Pr)**. Ausbeute: 153 mg, 0.298 mmol, 90 %. Elementaranalyse (%) berechnet für $C_{32}H_{52}BMgN_3$ ($M = 513.89$): C 74.79, H 10.20; gefunden C 74.61, H 10.51. $^1H\{^{11}B\}$ NMR (500 MHz, [Benzol- d_6 /THF- d_8] 4/1, 20 °C): $\delta = -0.41$ (m, 1H, NH), 0.69 (d, $^3J(H,H) = 5.2$ Hz, 6H, (*i*-Pr)N), 1.20 (d, $^3J(H,H) = 6.9$ Hz, 12H, *i*-Pr), 1.30 (d, $^3J(H,H) = 6.9$ Hz, 12H, *i*-Pr), 1.59 (d, $^3J(H,H) = 5.1$ Hz, 3H, BH₃), 1.64 (s, 6H, Me Rückgrat), 2.39 (m, 1H, (*i*-Pr)N), 3.22 (sept, $^3J(H,H) = 6.9$ Hz, 4H, *i*-Pr), 4.82 (s, 1H, H Rückgrat), 7.11-7.14 (m, 6H, Aryl). ^{11}B NMR (160 MHz, [Benzol- d_6 /THF- d_8] 4/1, 20 °C): $\delta = -22.0$ (q, $^1J(B,H) = 88.4$ Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, [Benzol- d_6 /THF- d_8] 4/1, 20 °C): $\delta = 24.2$ ((*i*-Pr)N), 24.6 (*i*-Pr), 24.8 (*i*-Pr), 24.9 (Me Rückgrat), 28.4 (*i*-Pr), 48.8 ((*i*-Pr)N), 95.0 (Rückgrat), 123.9 (Aryl), 125.2 (Aryl), 142.4 (Aryl), 147.3 (Aryl), 168.4 (Rückgrat).

Synthese von 1Mg(DIPP): [(DIPP-nacnac)MgH]₂ (500 mg, 0.56 mmol) wurde in 10 mL Toluol gelöst und die Lösung auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung von NH₂(DIPP)BH₃ (216 mg, 1.13 mmol) in 2 mL Toluol mittels einer Kanüle langsam zugetropft. Danach wurde die Reaktionslösung gerührt, bis sie sich auf Raumtemperatur erwärmt hatte. Anschließend wurde sie noch eine weitere Stunde gerührt und dann auf ein Volumen von etwa 3 mL konzentriert. Diese Lösung wurde dann langsam auf -27 °C gekühlt, wobei farblose Kristalle von **1Mg(DIPP)** aus der Lösung ausfielen. Ausbeute: 422 mg, 0.67 mmol, 59 %. Elementaranalyse (%) berechnet für $C_{41}H_{62}BMgN_3$ ($M = 632.07$): C 77.91, H 9.89; gefunden C 77.13, H 9.84. $^1H\{^{11}B\}$ NMR (500 MHz, [Benzol- d_6], 20 °C): $\delta = 1.00$ (d, $^3J(H,H) = 6.6$ Hz, 12H, *i*-Pr NH(DIPP)BH₃), 1.10 (d, $^3J(H,H) = 6.8$ Hz, 12H, *i*-Pr), 1.24 (d, $^3J(H,H) = 6.8$ Hz, 12H, *i*-Pr), 1.65 (s, 6H, Me Rückgrat), 1.97 (sept, $^3J(H,H) = 6.6$ Hz, 4H, *i*-Pr NH(DIPP)BH₃), 2.44 (d (br), 3H, BH₃), 2.86 (q, $^3J(H,H) = 4.8$ Hz, 1H, NH), 3.29 (sept, $^3J(H,H) = 6.8$ Hz, 4H, *i*-Pr), 4.95 (s, 1H, H Rückgrat), 6.88-6.56 (m, 3H, Aryl), 7.06-7.14 (m, 6H, Aryl). ^{11}B NMR (160 MHz, [Benzol- d_6], 20 °C): $\delta = -17.7$ (br). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (75 MHz, [Benzol- d_6], 20 °C): 24.2 (*i*-Pr NH(DIPP)BH₃), 24.5 (*i*-Pr), 24.6 (*i*-Pr), 25.1 (Me Rückgrat), 28.7 (*i*-Pr NH(DIPP)BH₃), 29.2 (*i*-Pr), 95.4 (Rückgrat), 122.8 (Aryl NH(DIPP)BH₃), 123.8 (Aryl), 124.7 (Aryl), 126.3 (Aryl NH(DIPP)BH₃), 139.1 (Aryl NH(DIPP)BH₃), 142.8 (Aryl), 170.6 (Rückgrat).

Generelle Vorschrift für die Untersuchung des thermischen Zerfalls der Metallamidoboran-Komplexe: Der entsprechende Amidoboran-Komplex (30-40 mg)

wurde in einem J. Young-NMR-Röhrchen in 0.5 mL Benzol- d_6 gelöst. Die Probe wurde schrittweise aufgeheizt und das Fortschreiten des thermischen Zerfalls wurde durch die Messung von ^1H NMR-Spektren in regelmäßigen Intervallen beobachtet. Für die Synthese der Zerfallsprodukte wurden größere Röhrchen mit Teflonverschluss verwendet.

Zerfall von $1\text{Mg}(i\text{-Pr})$ und Isolierung von $[(\text{DIPP-nacnac})\text{MgH}]_2$: $1\text{Mg}(i\text{-Pr})$ (75 mg, 0.147 mmol) wurde in 2.7 mL Benzol gelöst und die Lösung für 16 Stunden auf $110\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Dann wurde das Lösungsmittel evaporiert und zum Rückstand wurden mit 0.8 mL Hexan gegeben. Das zurückbleibende weiße Pulver von $[(\text{DIPP-nacnac})\text{MgH}]_2$ wurde abgetrennt, mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 58 mg, 0.131 mmol, 89 %. Die ^1H und ^{13}C NMR-Spektren entsprechen den von Jones *et al.* publizierten Daten.^[17] Kristalle des THF-Adduktes $[(\text{DIPP-nacnac})\text{MgH}(\text{THF})]_2$ für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Umkristallisation des weißen Pulvers aus einem Hexan/THF-Gemisch erhalten. Aus den NMR-Spektren kann man schließen, dass der Amidoboranteil sauber zum Borazin $[(i\text{-Pr})\text{NBH}]_3$ umgesetzt wurde. Messungen an einem 500 MHz NMR-Spektrometer in Benzol- d_6 zeigten die folgenden Signale: $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$: $\delta = 1.25$ (d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6.7$ Hz, 18H, $i\text{-Pr}$), 3.67 (sept, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6.7$ Hz, 3H, $i\text{-Pr}$), 4.95 (br, 3H, BH); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $\delta = 26.6$ ($i\text{-Pr}$), 52.1 ($i\text{-Pr}$). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$, $\delta = 32.5$ (d, $^1\text{J}(\text{B,H}) = 132$ Hz, BH). Diese Daten stimmen mit Literaturwerten für $[(i\text{-Pr})\text{NBH}]_3$ überein.^[57]

Zerfall von $1\text{Mg}(\text{DIPP})$ und Isolierung von $3\text{Mg}(\text{DIPP})$: Eine Lösung von $1\text{Mg}(\text{DIPP})$ (120 mg, 0.189 mmol) in 8.0 mL Benzol wurde in einem, durch einen Teflonverschluss verschlossenen Röhrchen für 24 Stunden auf $120\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel evaporiert und der ölige Rückstand in einem Gemisch aus 1.2 mL Hexan, 0.6 mL Toluol und 0.6 mL THF aufgenommen. Das Abkühlen dieser Lösung auf $-27\text{ }^\circ\text{C}$ führte zur Präzipitation von farblosen Kristallen von $3\text{Mg}(\text{DIPP})$. Ausbeute: 37 mg, 0.053 mmol, 28 %. Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{45}\text{H}_{68}\text{BMgN}_3\text{O}$ ($M = 702.16$): C 76.97, H 9.76; gefunden C 77.29, H 9.81. $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (500 MHz, $[\text{Benzol-}d_6/\text{THF-}d_8]$ 4/1, $20\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 0.51$ (br, 6H, $i\text{-Pr}$ $\text{NH}(\text{DIPP})\text{BH}_3$), 0.89 (d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6.5$ Hz, 6H, $i\text{-Pr}$ $\text{NH}(\text{DIPP})\text{BH}_3$), 1.17 (d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 5.9$ Hz, 12H, $i\text{-Pr}$), 1.26 (br, 12H, $i\text{-Pr}$), 1.73 (m (br), 4H, THF), 1.77 (s, 6H, Me Rückgrat), 2.28 (br, 2H, $i\text{-Pr}$ $\text{NH}(\text{DIPP})\text{BH}_3$), 3.30 (br, 4H, $i\text{-Pr}$), 3.58 (m (br), 4H,

THF), 4.29 (br, 1H, BH₂), 4.76 (br, 1H, BH₂), 4.91 (s, 1H, H Rückgrat), 6.60 (t, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 1H, Aryl), 6.75 (d, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 2H, Aryl), 7.15-7.18 (m, 6H, Aryl). ¹¹B NMR (160 MHz, [Benzol-*d*₆/ THF-*d*₈] 4/1, 20 °C): δ = 33.9 (br). ¹³C NMR (75 MHz, [Benzol-*d*₆], 20 °C): δ = 14.3 (*i*-Pr NH(DIPP)BH₃), 23.1 (*i*-Pr NH(DIPP)BH₃), 24.3 (*i*-Pr), 25.3 (br, *i*-Pr), 25.9 (THF), 26.2 (Me Rückgrat), 27.9 (*i*-Pr), 28.4 (br, *i*-Pr), 32.0 (*i*-Pr NH(DIPP)BH₃), 67.8 (THF), 93.9 (Rückgrat), 121.0 (Aryl NH(DIPP)BH₃), 122.4 (Aryl), 124.2 (Aryl NH(DIPP)BH₃), 125.5 (Aryl), 140.0 (Aryl), 142.8 (Aryl NH(DIPP)BH₃), 146.0 (Aryl), 154.5 (Aryl NH(DIPP)BH₃), 168.8 (Rückgrat).

Synthese von (DIPP-nacnac)MgBH₄: Methode a) (DIPP-nacnac)MgN(SiMe₃)₂ (20 mg, 0.03 mmol) wurden in 0.5 mL of Benzol-*d*₆ gelöst. Zu dieser Lösung wurden sechs Äquivalente von NH₂(DIPP)BH₃ schrittweise, über einen Zeitraum von drei Stunden, zugegeben und die Reaktion wurde durch ¹H NMR-Spektroskopie verfolgt. Nachdem die Reaktion vollständig abgelaufen war, wurde die Reaktionsmischung langsam auf 8 °C gekühlt. Dies führte zur Präzipitation von farblosen Blöcken von (DIPP-nacnac)MgBH₄, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Methode b) [(DIPP-nacnac)MgH]₂ (360 mg, 0.41 mmol) wurde in 6 mL Benzol gelöst und zu dieser Lösung wurde langsam BH₃(SMe₂) (61 mg, 0.81 mmol) gegeben. Aus dieser Lösung fielen beim Stehen über Nacht farblose Blöcke von (DIPP-nacnac)MgBH₄ aus der Lösung aus. Ausbeute: 236 mg, 0.27 mmol, 64 %. Elementaranalyse (%) berechnet für C₅₈H₉₀B₂Mg₂N₄ (*M* = 913.60): C 76.24, H 9.93; gefunden C 75.93, H 9.92. ¹H{¹¹B} NMR (500 MHz, [Benzol-*d*₆], 20 °C): δ = 0.05 (s (br), 8H, BH₄), 0.99 (br, 24H, *i*-Pr), 1.12 (d, ³J(H,H) = 6.5 Hz, 24H, *i*-Pr), 1.51 (s, 12H, Me Rückgrat), 3.12 (sept, ³J(H,H) = 6.5 Hz, 8H, *i*-Pr), 4.76 (s, 2H, H Rückgrat), 7.03-7.11 (m, 12H, Aryl). ¹¹B NMR (160 MHz, [Benzol-*d*₆], 20 °C): δ = -38.3 (br). ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, [Benzol-*d*₆], 20 °C): 24.3 (Me Rückgrat), 24.8 (*i*-Pr), 24.9 (*i*-Pr), 28.5 (*i*-Pr), 95.5 (Rückgrat), 124.3 (Aryl), 126.2 (Aryl), 142.9 (Aryl), 144.2 (Aryl), 170.4 (Rückgrat).

Synthese von HB[NH(DIPP)]₂: Methode a) Zu einer Lösung von (1.50 g, 7.85 mmol) NH₂(DIPP)BH₃ in 20 mL Toluol wurde (DIPP-nacnac)MgN(SiMe₃)₂ (240 mg, 0.40 mmol, 5 mol%) gegeben. Die Lösung wurde für 14 Stunden auf 60 °C erhitzt und anschließend das Lösungsmittel abgezogen. Zum Rückstand wurden 5 mL Hexan

gegeben und der in Hexan unlösliche Niederschlag, vermutlich $(\text{DIPP-nacnac})\text{MgBH}_4$, wurde abfiltriert. Das Hexan wurde erneut evaporiert um $\text{HB}[\text{NH}(\text{DIPP})]_2$ quantitativ als farbloses Pulver zu erhalten. Diese Reaktion kann auf gleiche Weise mit kommerziell erhältlichem $(n\text{-Bu})_2\text{Mg}$ (Lösung in Heptan) als Katalysator durchgeführt werden. In diesem Fall führten 2.5 mol% des Katalysators (oder 5 mol% bezogen auf die aktiven n -Butylreste) zu einer nahezu quantitativen Umsetzung. Ausbeute: 1.40 g, 3.8 mmol, 98 %.

Methode b) Zwei Äquivalente DIPP-Anilin (6.23 g, 35.14 mmol) und ein Äquivalent $\text{BH}_3(\text{SMe}_2)$ (1.37 g, 17.60 mmol) wurden mit 18 mL Toluol in einem 50 mL Stahlreaktor gemischt. Zu dieser Lösung wurden 0.88 mL einer 0.5 M Lösung von $(n\text{-Bu})_2\text{Mg}$ in Heptan (2.5 mol%) gegeben. Der Reaktor wurde verschlossen und für 14 Stunden auf 60 °C erhitzt. Nachdem die Reaktion vollständig abgelaufen war, wurde das entstandene Gas langsam abgelassen und das Lösungsmittel evaporiert. Zum Rückstand wurden 30 mL Hexan gegeben und die in Hexan unlöslichen Magnesium-Salze wurden abfiltriert. Die Mutterlauge wurde vollständig eingeeengt, wobei ein weißes Pulver von $\text{HB}[\text{NH}(\text{DIPP})]_2$ in fast quantitativer Ausbeute zurückblieb (6.37 g, 17.50 mmol, 99 %).

Es sollte erwähnt werden, dass die oben beschriebenen Reaktionen im Prinzip auch ohne einen Katalysator durchgeführt werden können. Allerdings ist die Umsetzung, bei gleicher Temperatur wie die katalysierte Reaktion (60 °C), extrem langsam und sogar nach sehr langen Reaktionszeiten nicht vollständig (< 50 %). Außerdem konnte das Produkt $\text{HB}[\text{NH}(\text{DIPP})]_2$ in diesem Fall nicht vom Ausgangsmaterial DIPP-Anilin getrennt werden. Die Reinigung des Produktes durch mehrfache Umkristallisation schlug auf Grund der hohen Löslichkeit des Produktes und der Kokristallisation des nicht abreagierten DIPP-Anilins fehl. Daher ist die Magnesium-katalysierte Reaktion die deutlich bessere Methode.

Die Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Abkühlen einer konzentrierten Lösung von $\text{HB}[\text{NH}(\text{DIPP})]_2$ Hexan auf 8 °C erhalten werden. Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{BN}_2$ ($M = 364.37$): C 79.11, H 10.24; gefunden C 78.72, H 10.31. Das ^1H NMR-Spektrum in Benzol zeigt zwei Sets von Signalen, welche wahrscheinlich durch zwei verschiedene Konformationen zustande

kommen. Anscheinend besitzen die B–N-Bindungen ausreichenden Doppelbindungscharakter um die freie Rotation um diese Bindungen zu verhindern. Dadurch entstehen zwei verschiedene Konformationen: Der DIPP-Substituent kann entweder die *endo*- oder die *exo*-Position einnehmen. Durch sterische Hinderung ist die Kombination der Konformationen (*endo*, *endo*) ungünstig und nur die (*endo*, *exo*) und (*exo*, *exo*) Kombinationen sind möglich. $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (500 MHz, [Benzol- d_6], 20 °C): Konformer 1: δ = 1.16-1.23 (br, 12H, *i*-Pr), 3.40 (br, 4H, *i*-Pr), 3.89 (br, 2H, NH), 4.40 (br, 1H, BH), 7.08-7.14 (m, 6H, Aryl). Konformer 2: δ = 1.16-1.23 (br, 12H, *i*-Pr), 3.58 (br, 4H, *i*-Pr), 3.98 (br, 2H, NH), 4.40 (br, 1H, BH), 7.08-7.14 (m, 6H, Aryl). ^1H NMR (500 MHz, [Benzol- d_6], 70 °C): δ = 1.20 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$ = 6.9 Hz, 12H, *i*-Pr), 3.50 (sept., $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$ = 6.9 Hz, 4H, *i*-Pr), 3.97 (br, 2H, NH), 4.50 (br, 1H, BH), 7.09-7.12 (m, 6H, Aryl). ^{11}B NMR (160 MHz, [Benzol- d_6], 20 °C): δ = 27.6 (br). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, [Benzol- d_6], 70 °C): δ = 23.7 (*i*-Pr), 28.6 (*i*-Pr), 123.6 (Aryl), 126.1 (Aryl), 128.3 (Aryl), 145.5 (Aryl).

Synthese von (DIPP-nacnac)ZnH: Methode a) Eine Lösung von $\text{KNH}(i\text{-Pr})\text{BH}_3$ (139 mg, 1.25 mmol) in 20 mL THF wurde langsam zu einer Lösung von (DIPP-nacnac)ZnCl (697 mg, 1.18 mmol) in 20 mL THF gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die Lösung eine Stunde gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zum Rückstand wurden 20 mL Toluol gegeben und der unlösliche Niederschlag (KCl) abzentrifugiert. Die Toluol-Lösung wurde auf ein Volumen von etwa 5 mL eingeeengt und langsam auf –27 °C abgekühlt. Dabei fielen farblose Kristalle von (DIPP-nacnac)ZnH aus der Lösung aus. Ausbeute: 406 mg, 0.84 mmol, 71 %.

Methode b) Eine Suspension von CaH_2 (250 mg, 5.94 mmol) und (DIPP-nacnac)ZnCl (439 mg, 0.847 mmol) in 8 mL THF wurde für zwei Stunden gerührt. Anschließend wurde die Mutterlauge durch Zentrifugation abgetrennt und das Lösungsmittel vollständig im Vakuum abgezogen. Dadurch konnte ein Pulver von (DIPP-nacnac)ZnH in quantitativer Ausbeute erhalten werden.

Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{Zn}$ (M = 484.05): C 71.96, H 8.75; gefunden C 71.89, H 8.94, Smp. 211 °C. ^1H NMR (300 MHz, [Benzol- d_6], 20 °C): δ = 1.11 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$ = 6.9 Hz, 12H, *i*-Pr), 1.27 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$ = 6.9 Hz, 12H, *i*-Pr), 1.68 (s, 6H, Me Rückgrat), 3.18 (sept, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$ = 6.9 Hz, 4H, *i*-Pr), 4.39 (s, 1H, ZnH), 5.02 (s, 1H,

H Rückgrat), 7.12 (m, 6H, Aryl). ^{13}C NMR (75 MHz, [Benzol- d_6], 20 °C): 23.2 (*i*-Pr), 23.5 (Me Rückgrat), 24.8 (*i*-Pr), 28.4 (*i*-Pr), 96.0 (Rückgrat), 123.9 (Aryl), 126.2 (Aryl), 141.8 (Aryl), 144.6 (Aryl), 168.1 (Rückgrat).

Synthese von (DIPP-nacnac)Al(BH $_4$) $_2$: (DIPP-nacnac)AlH $_2$ (200 mg, 0.45 mmol) und NH $_2$ (DIPP)BH $_3$ (172 mg 0.90 mmol) wurden in 4 mL Benzol gelöst und die Lösung für eine Stunde gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand in 2 mL Hexan aufgenommen. Nach dem Stehenlassen der Lösung für drei Stunden bei Raumtemperatur fielen einige Kristalle aus, die abgetrennt wurden. Die Hexanlösung wurde auf ein Volumen von ca. 1 mL eingeeengt und langsam auf –27 °C abgekühlt. Dabei konnten erneut farblose Kristalle erhalten werden. Bei beiden auskristallisierten Fraktionen handelte es sich um (DIPP-nacnac)Al(BH $_4$) $_2$. Die Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Abkühlen einer konzentrierten Benzollösung erhalten. Ausbeute: 84 mg, 0.18 mmol, 39 %. Elementaranalyse (%) berechnet für C $_{29}$ H $_{49}$ AlB $_2$ N $_2$ ($M = 474.32$): C 73.43, H 10.41; gefunden C 73.27, H 10.16. $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (500 MHz, [Benzol- d_6], 20 °C): $\delta = 1.06$ (s (br), 8H, BH $_4$), 1.06 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.8$ Hz, 12H, *i*-Pr), 1.40 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.8$ Hz, 12H, *i*-Pr), 1.51 (s, 6H, Me Rückgrat), 3.29 (sept, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.8$ Hz, 4H, *i*-Pr), 4.92 (s, 1H, Rückgrat), 7.08-7.12 (m, 6H, Aryl); ^{11}B NMR (160 MHz, [Benzol- d_6], 20 °C): $\delta = -36.6$ (q, $^1\text{J}(\text{B},\text{H}) = 85.3$ Hz, BH $_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, [Benzol- d_6], 20 °C): $\delta = 22.6$ (Me Rückgrat), 24.4 (*i*-Pr), 25.5 (*i*-Pr), 28.9 (*i*-Pr), 99.0 (Rückgrat), 125.1 (Aryl), 128.2 (Aryl), 139.3 (Aryl), 144.8 (Aryl), 172.0 (Rückgrat).

Reaktion von (DIPP-nacnac)AlCl $_2$ mit KNH(DIPP)BH $_3$: (DIPP-nacnac)AlCl $_2$ (33 mg, 0.064 mmol) und KNH(DIPP)BH $_3$ (29 mg 0.192 mmol) wurden in 600 μL Benzol- d_6 gelöst und der Reaktionsverlauf durch ^1H NMR-Spektroskopie verfolgt. Sofort nach dem Lösen der Verbindungen, war die Bildung eines farblosen Niederschlags zu beobachten (wahrscheinlich KCl). Die Reaktion war bei Raumtemperatur nach 16 Stunden beendet. Dabei entstand das Hauptprodukt zu etwa 80 % (laut ^1H NMR-Spektrum). Der entstandene Niederschlag wurde abzentrifugiert und das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde in 200 mL Hexan aufgenommen und langsam auf –27 °C abgekühlt. Dabei wurden farblose Plättchen des Hauptproduktes erhalten. Der Vergleich mit Literaturdaten^[46] ergab, dass es sich bei der Verbindung um (DIPP-nacnac)AlH $_2$ handelt. ^1H NMR (300 MHz, [Benzol- d_6], 20 °C):

$\delta = 1.14$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.8$ Hz, 12H, *i*-Pr), 1.39 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.8$ Hz, 12H, *i*-Pr), 1.55 (s, 6H, Me Rückgrat), 3.42 (sept, $^3J(\text{H,H}) = 6.8$ Hz, 4H, *i*-Pr), 4.51 (br, 2H, AlH_2), 4.87 (s, 1H, Rückgrat), $7.08\text{--}7.14$ (m, 6H, Aryl).

Technische Details der quantenchemischen Berechnungen:^[58] Alle Geometrien wurden innerhalb der angegebenen Symmetriebeschränkungen (unter Benutzung strikter Konvergenzkriterien) auf dem Dichte-Funktional-Niveau (DFT) vollständig optimiert. Dazu wurde in allen Fällen das Turbomole V 5.10 Programmpaket verwendet.^[59] Die Geometrien aller Verbindungen, das sind die monomeren Systeme (Mes'-nacnac)ZnH und (DIPP-nacnac)ZnH, sowie deren entsprechende Dimere, wurden mit dem B97-D-Funktional optimiert, welches eine empirische Korrektur für Dispersionswechselwirkungen beinhaltet.^[60] Die Verwendung einer Methode, die Dispersionswechselwirkungen in Betracht zieht, scheint für diesen Fall auf Grund der kleinen Beträge der Dimerisierungsenergie und der Möglichkeit der Stabilisierung des Dimers durch CH- π -Wechselwirkungen zwischen den Liganden zwingend erforderlich zu sein. Der TZV2P-Basissatz aus Gauss-Funktionen, der in diesen Rechnungen benutzt wurde, besteht für alle Atome aus einem Triple-Zeta-Valenz-Satz^[61] und Polarisationsfunktionen aus Dunning's cc-pVTZ-Satz,^[62, 63] wobei die d-Polarisationsfunktion für Wasserstoff und die f-Polarisationsfunktionen der restlichen Atome vernachlässigt wurden. Im Rahmen von B97-D-Rechnungen kann davon ausgegangen werden, dass der Basissatz so groß ist, dass damit die Counterpoise Korrektur des Basissatz-Superpositionsfehlers (BSSE) vernachlässigt werden kann.^[60] Dieses theoretische Niveau wurde auch zur Verifizierung der optimierten Strukturen als Minima benutzt. Dazu wurde eine numerische Frequenzanalyse durchgeführt, die analytische Gradienten in einer zentralen Differenzformel benutzt. Des Weiteren wurde das theoretische Niveau zur Bestimmung von Atom-Ladungen durch eine Natural-Population-Analyse (NPA) angewendet.^[64, 65] Alle Berechnungen wurden im Rahmen der effizienten "resolution-of-the-identity" (RI) Näherung durch Anwendung eines geeigneten TZVP-Hilfsbasissatzes durchgeführt.^[66, 67] Für die Voroptimierung der untersuchten Strukturen wurden auch kleinere Basissätze wie SV(P) und TZVP und die entsprechenden Hilfsbasissätze der Turbomole Basissatz-Bibliothek benutzt.^[68] Die Ergebnisse der theoretischen Rechnungen sind in Tabelle 7-10 und Tabelle 7-11 zusammengefasst.

Tabelle 7-10: Energien und Nullpunktsenergien (ZPE) (in Hartree) auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus.

	(Mes'-nacnac)ZnH (C_{2v})		[(Mes'-nacnac)ZnH] ₂ (D_2)	
Niveau	Energie	ZPE	Energie	ZPE
SV(P)	-2704.075824508	0.4032788	-5408.195288058	0.8107447
TZVP	-2705.330853050	0.4030850*	-5410.696746674	0.8100204
TZV2P	-2705.351742716	0.4040046	-5410.738663814	0.8116307
	(DIPP-nacnac)ZnH (C_{2v})		[(DIPP-nacnac)ZnH] ₂ (D_2)	
Niveau	Energie	ZPE	Energie	ZPE
SV(P)	-3018.115358183	0.6256140	-6036.263783630	1.2606831
TZVP	-3019.727329698	0.6259274	-6039.478908384	1.2613901
TZV2P	-3019.755179731	0.6267459	-6039.535405469	1.2630700

* eine imaginäre Frequenz

Tabelle 7-11: Dimerisationsenergien (kcal·mol⁻¹) auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus.

2 (Mes'-nacnac)ZnH (C_{2v}) → [(Mes'-nacnac)ZnH] ₂ (D_2)			
Niveau	ΔE	ΔZPE	ΔE (mit ZPE)
SV(P)	-27.38	+2.63	-24.76
TZVP	-21.99	+2.42	-19.57
TZV2P	-22.07	+2.27	-19.80
2 (DIPP-nacnac)ZnH (C_{2v}) → [(DIPP-nacnac)ZnH] ₂ (D_2)			
Niveau	ΔE	ΔZPE	ΔE (mit ZPE)
SV(P)	-20.75	+5.93	-14.82
TZVP	-15.22	+5.98	-9.23
TZV2P	-15.72	+6.01	-9.71

Die XYZ-Koordinaten (Å) und die berechneten NPA-Ladungen der optimierten Spezies (B97-D/TZV2P) sind in den electronic supplementary information (ESI) zum Artikel mit der DOI: 10.1039/b906319f enthalten und können gebührenfrei über das Internet unter der Adresse <http://www.rsc.org/Publishing/Journals/CC/> erhalten werden. In Abbildung 7-10 sind die berechneten Strukturen der Verbindungen dargestellt.

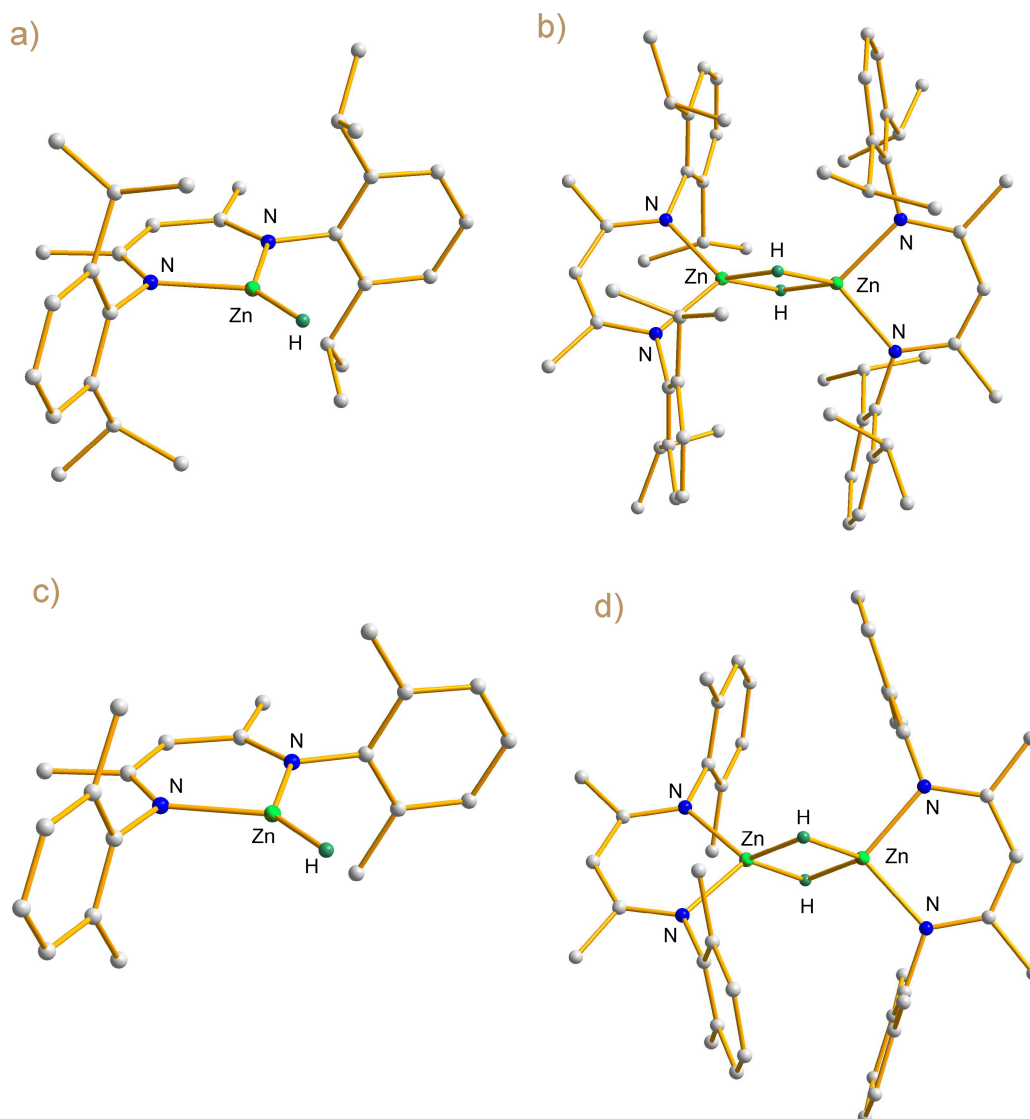


Abbildung 7-10: Berechnete Strukturen (B97-D/TZV2P) von a) (DIPP-nacnac)ZnH (C_{2v}), b) [(DIPP-nacnac)ZnH]₂ (D_2), c) 2 (Mes'-nacnac)ZnH (C_{2v}) und d) [(Mes'-nacnac)ZnH]₂ (D_2).

Kristallstrukturanalyse von $\text{NH}_2(\text{DIPP})\text{BH}_3$: Alle H-Atome konnten in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und isotrop verfeinert werden.

Kristallstrukturanalyse von $\text{KNH}(\text{DIPP})\text{BH}_3$: Die H-Atome, mit Ausnahme der H-Atome an N und B, wurden auf berechnete, ideale Positionen gesetzt. Die H-Atome an N und B konnten in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und isotrop verfeinert werden.

Kristallstrukturanalyse von 1Mg(H)(THF): Die erhaltenen Kristalle hatten eine schlechte Qualität. Die Einheitszelle enthielt vier Löcher mit fehlgeordneten Hexanmolekülen, die mit der SQUEEZE Funktion herausgerechnet wurden. Die Löcher besitzen ein Volumen von je 157 \AA^3 , sind in einer Spiegelebene angeordnet und enthalten je 36 Elektronen. Alle H-Atome wurden auf berechnete, ideale Positionen gesetzt.

Kristallstrukturanalyse von 1Mg(*i*-Pr): Alle H-Atome konnten in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und isotrop verfeinert werden.

Kristallstrukturanalyse von 1Mg(DIPP): Obwohl die Kristalle klein waren und nur schlechte Streuung aufwiesen, konnte eine Röntgenstruktur bestimmt werden. Alle H-Atome, mit Ausnahme des H-Atoms an N3, wurden auf berechnete, ideale Positionen gesetzt. Das H-Atom an N3 konnte in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und isotrop verfeinert werden. Die H-Atome an der BH₃-Gruppe wurden berechnet.

Kristallstrukturanalyse von 2Mg(Me): Die Einheitszelle enthielt ein Loch mit zwei fehlgeordneten Hexanmolekülen, die mit der SQUEEZE Funktion herausgerechnet wurden. Das Loch besitzt ein Volumen von 230 \AA^3 , ist um ein Inversionszentrum angeordnet und enthält 98 Elektronen. Alle H-Atome, mit Ausnahme der an THF, konnten in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und isotrop verfeinert werden. Die H-Atome am THF wurden auf berechnete, ideale Positionen gesetzt.

Kristallstrukturanalyse von [(DIPP-nacnac)MgH(THF)]₂: Die Einheitszelle enthielt zwei Löcher mit fehlgeordneten Benzolmolekülen, die mit der SQUEEZE Funktion herausgerechnet wurden. Die Löcher besitzen ein Volumen von je 200 \AA^3 , sind um ein Inversionszentrum angeordnet und enthalten je 47 Elektronen. Alle H-Atome mit Ausnahme der Hydrid-Liganden wurden auf berechnete, ideale Positionen gesetzt. Die Hydrid-Liganden konnten in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und isotrop verfeinert werden.

Kristallstrukturanalyse von 3Mg(DIPP): Das Molekül befindet sich in einer Spiegelebene, in der der THF- und der Borylamid-Ligand lokalisiert sind. Daher wurde die typische Fehlordnung der THF-Ring-Faltung mit großen anisotropen Auslenkungsparametern senkrecht zur Spiegelebene verfeinert. Alle H-Atome konnten in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und isotrop verfeinert werden.

Kristallstrukturanalyse von $\text{HB}[\text{NH}(\text{DIPP})]_2$: Der Kristall war verzwillingt, aber die Reflexe in zwei Domänen konnten gut voneinander separiert werden. Die Struktur wurde durch Kombination der Daten aus den zwei Domänen verfeinert. Der Flack-Parameter dieser nicht zentrosymmetrischen Struktur ließ sich zu 1.9(19) verfeinern. Der große Fehler resultiert wahrscheinlich aus der Verfeinerung über beide Domänen. Alle H-Atome konnten in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und isotrop verfeinert werden.

Kristallstrukturanalyse von $(\text{DIPP-nacnac})\text{MgBH}_4$: Die meisten H-Atome, mit Ausnahme der H-Atome an den BH_4 -Gruppen, wurden auf berechnete, ideale Positionen gesetzt. Die H-Atome an den BH_4 -Gruppen konnten in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und isotrop verfeinert werden.

Kristallstrukturanalyse von $(\text{DIPP-nacnac})\text{ZnH}$: Alle H-Atome konnten in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und isotrop verfeinert werden.

Kristallstrukturanalyse von $(\text{DIPP-nacnac})\text{Al}(\text{BH}_4)_2$: Auf Grund von Verzwillingung ist die Kristallqualität schlecht. Die Einheitszelle enthält ein kokristallisiertes Benzol-Molekül, das anisotrop verfeinert werden konnte. Die H-Atome, mit Ausnahme der H-Atome der BH_4 -Gruppen, wurden auf berechnete, ideale Positionen gesetzt. Die H-Atome der BH_4 -Gruppen konnten in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und isotrop verfeinert werden.

Die Kristalldaten der Komplexe sind in Tabelle 7-12 angegeben.

Tabelle 7-12: Kristallstrukturdaten der Verbindungen.

Verbindung	KNH(DIPP)BH ₃	NH ₂ (DIPP)BH ₃	1Mg(H)(THF)
Formel	C ₁₂ H ₂₁ BKN	C ₁₂ H ₂₂ BN	C ₃₃ H ₅₄ BMgN ₃ O
<i>M</i>	229.21	191.12	543.91
Größe (mm ³)	0.03 x 0.08 x 0.13	0.4 x 0.4 x 0.4	0.5 x 0.4 x 0.30
Kristallsystem	monoklin	trigonal	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>C</i> -3	<i>Pnab</i>
<i>a</i> (Å)	20.643(4)	15.4387(14)	16.2413(6)
<i>b</i> (Å)	6.2060(8)	15.4387(14)	16.2683(6)
<i>c</i> (Å)	23.031(5)	27.759(3)	26.8064(10)
α	90	90	90
β	110.033(15)	90	90
γ	90	120	90
<i>V</i> (Å ³)	2772.0(9)	5730.0(10)	7082.7(5)
<i>Z</i>	8	18	8
ρ (g·cm ⁻³)	1.099	0.997	1.020 ^a
μ (MoK α) (mm ⁻¹)	0.354	0.056	0.076
<i>T</i> (°C)	-100	-173	-150
θ (max)	25.7	24.7	25.0
Refl. total, unabhängig	7765, 2593	10757, 2179,	128359, 6240
<i>R</i> _{int}	0.092	0.039	0.137
Gef. Refl. (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	1292	1834	4676
Parameter	152	215	362
<i>R</i> ₁	0.0622	0.0367	0.0853
<i>wR</i> ₂	0.1200	0.1001	0.1961
GOF	0.92	1.05	1.17
min/max Rest e-Dichte (e·Å ⁻³)	-0.22/0.23	-0.16/0.20	-0.24/0.40

^a Die berechnete Dichte ist niedrig durch kokristallisiertes Lösungsmittel, welches mit der SQUEEZE-Funktion in PLATON^[69] bearbeitet wurde.

Tabelle 7-12: Kristallstrukturdaten der Verbindungen.

Verbindung	1Mg(DIPP)	1Mg(<i>i</i> -Pr)	[(DIPP-nacnac)MgH(THF)] ₂
Formel	C ₄₁ H ₆₂ BMgN ₃	C ₃₂ H ₅₂ BMgN ₃	C ₃₃ H ₅₀ MgN ₂ O
MW	632.06	513.89	515.06
Größe (mm ³)	0.16 x 0.17 x 0.19	0.4 x 0.4 x 0.4	0.4 x 0.3 x 0.3
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> (Å)	18.295(4)	12.0501(5)	12.3744(3)
<i>b</i> (Å)	11.8119(14)	15.1223(7)	14.2132(4)
<i>c</i> (Å)	18.846(3)	17.5593(8)	19.2471(5)
α	90	90	90
β	103.004(15)	99.592(3)	96.132(1)
γ	90	90	90
<i>V</i> (Å ³)	103.004(15)	3155.0(2)	3365.8(2)
<i>Z</i>	2	4	4
ρ (g·cm ⁻³)	1.058	1.082	1.016 ^a
μ (MoK α) (mm ⁻¹)	0.075	0.080	0.077
<i>T</i> (°C)	−100	−150	−150
θ (max)	25.0	28.8	27.7
Refl. total, unabhängig <i>R</i> _{int}	17455, 6903, 0.109	64262, 8147 0.091	58117, 7855 0.044
Gef. Refl. (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	2340	6300	6153
Parameter	421	542	348
<i>R</i> ₁	0.0924	0.0509	0.0464
<i>wR</i> ₂	0.2375	0.1382	0.1253
GOF	0.87	1.05	1.09
min/max Rest e-Dichte (e·Å ⁻³)	−0.30/0.34	−0.36/0.26	−0.23/0.35

^a Die berechnete Dichte ist niedrig durch kokristallisiertes Lösungsmittel, welches mit der SQUEEZE-Funktion in PLATON^[69] bearbeitet wurde.

Tabelle 7-12: Kristallstrukturdaten der Verbindungen.

Verbindung	2Mg(Me)	HB[NH(DIPP)] ₂	(DIPP-nacnac)MgBH ₄
Formel	C ₆₄ H ₁₀₀ B ₂ Mg ₂ N ₆ O	C ₂₄ H ₃₇ BN ₂	C ₅₈ H ₉₀ B ₂ Mg ₂ N ₄
<i>M</i>	1039.75	364.37	913.58
Größe (mm ³)	0.2 x 0.1 x 0.1	0.2 x 0.2 x 0.5	0.4 x 0.4 x 0.5
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> (Å)	12.7317(4)	10.2052(9)	14.3266(11)
<i>b</i> (Å)	24.8449(7)	10.3128(9)	13.9025(8)
<i>c</i> (Å)	20.8752(7)	11.5048(11)	15.1584(13)
α	90	90	90
β	90.457(2)	108.727(5)	106.287(6)
γ	90	90	90
<i>V</i> (Å ³)	6603.0(4)	1146.71(18)	2898.0(4)
<i>Z</i>	4	2	2
ρ (g·cm ⁻³)	1.046 ^a	1.055	1.047
μ (MoK α) (mm ⁻¹)	0.078	0.060	0.079
<i>T</i> (°C)	−170	−150	−100
θ (max)	23.6	30.1	25.6
Refl. total, unabhängig <i>R</i> _{int}	30705, 9574 0.031	14398, 6317, 0.054	18615, 5409, 0.049
Gef. Refl. (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	7479	5329	4369
Parameter	1052	391	317
<i>R</i> ₁	0.0376	0.0474	0.0460
<i>wR</i> ₂	0.0977	0.1133	0.1298
GOF	1.06	1.05	1.05
min/max Rest e- Dichte (e·Å ⁻³)	−0.24/0.39	−0.21/0.17	−0.20/0.46

^a Die berechnete Dichte ist niedrig durch kokristallisiertes Lösungsmittel, welches mit der SQUEEZE-Funktion in PLATON^[69] bearbeitet wurde.

Tabelle 7-12: Kristallstrukturdaten der Verbindungen.

Verbindung	(DIPP-nacnac)ZnH	(DIPP-nacnac) Al(BH ₄) ₂
Formel	C ₂₉ H ₄₂ N ₂ Zn	C ₂₉ H ₄₉ AlB ₂ N ₂ , C ₆ H ₆
<i>M</i>	484.04	552.41
Größe (mm ³)	0.3 x 0.4 x 0.5	0.3 x 0.4 x 0.5
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	12.639(3),	8.4532(5)
<i>b</i> (Å)	15.856(3),	12.1566(8)
<i>c</i> (Å)	14.020(3)	18.6362(12)
α	90	75.871(4)
β	105.528(10)	78.335(4)
γ	90	69.729(4)
<i>V</i> (Å ³)	2707.1(10)	1727.5(2)
<i>Z</i>	4	2
ρ (g·cm ⁻³)	1.188	1.062
μ (MoK α) (mm ⁻¹)	0.925	0.083
<i>T</i> (°C)	-150	-150
θ (max)	30.5	27.3
Refl. total, unabhängig <i>R</i> _{int}	50265, 7976, 0.045	18224, 7453, 0.037
Gef. Refl. (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	6843	6161
Parameter	457	403
<i>R</i> ₁	0.0278	0.0689
<i>wR</i> ₂	0.0777	0.2178
GOF	1.03	1.14
min/max Rest e-Dichte (e·Å ⁻³)	-0.35/0.41	-0.31/0.67

7.9 Literaturangaben

- [1] Z. Xiong, C. K. Yong, G. Wu, P. Chen, W. Shaw, A. Karkamkar, T. Autrey, M. O. Jones, S. R. Johnson, P. P. Edwards, W. I. F. David, *Nature Materials* **2008**, 7, 138.
- [2] H. V. K. Diyabalanage, R. P. Shrestha, B. L. Scott, T. A. Semelsberger, M. E. Bowden, B. L. Davis, A. K. Burrell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 119, 9153.
- [3] H. Wu, W. Zhou, T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14834.
- [4] F. H. Stephens, V. Pons, T. R. Baker, *Dalton Trans.* **2007**, 2613.
- [5] T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8116.
- [6] A. Karkamkar, C. Aardahl, T. Autrey, *Material Matters* **2007**, 2, 6.
- [7] N. Smythe, J. C. Gordon, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010, 509.
- [8] P. V. Ramachandran, P. D. Gagare, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 7810.
- [9] B. L. Davis, D. A. Dixon, E. B. Garner, J. C. Gordon, M. H. Matus, B. Scott, F. H. Stephens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6812.
- [10] T. D. Forster, H. M. Tuononen, M. Parvez, R. Roesler, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6689.
- [11] T. B. Lee, M. L. McKee, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 7564.
- [12] D. Y. Kim, N. J. Singh, H. M. Lee, K. S. Kim, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 5598.
- [13] W. T. Klooster, T. F. Koetzle, P. E. M. Siegbahn, T. B. Richardson, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6337.
- [14] M. Bühl, T. Steinke, P. von Ragué Schleyer, R. Boese, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, 30, 1160.
- [15] S. Aldridge, A. J. Downs, C. Y. Tang, S. Parsons, M. C. Clarke, R. D. L. Johnstone, H. E. Robertson, D. W. H. Rankin, D. A. Wann, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 2231.
- [16] G. J. Gainsford, M. E. Bowden, *Acta Cryst.* **2008**, E 65, o1395.
- [17] S. P. Green, A. Stasch, C. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9079.
- [18] C. Lambert, P. von Ragué Schleyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 1129.
- [19] C. Ruspic, J. Spielmann, S. Harder, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 5320.
- [20] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, A32, 751.
- [21] C. Fedorchuk, M. Copsey, T. Chivers, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 897.
- [22] D. R. Armstrong, W. Clegg, H. M. Colquhoun, J. A. Daniels, R. E. Mulvey, I. R. Stephenson, K. Wade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 630.
- [23] R. Cerný, Y. Filinchuk, H. Hagemann, K. Yvon, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 5867.
- [24] E. Hanecker, H. Nöth, J. Moll, *Z. Naturforsch. B* **1983**, 38, 424.
- [25] M. Bremer, H. Nöth, M. Thomann, M. Schmidt, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 455.
- [26] J. Prust, K. Most, I. Müller, E. Alexopoulos, A. Stasch, I. Usón, H. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2032.
- [27] D. F.-J. Piesik, *Doktorarbeit*, Universität Duisburg-Essen, Essen, Germany, **2010**.
- [28] S. Harder, *Dalton Trans.* **2010**, DOI: 10.1039/C001966f.
- [29] S. Harder, D. Naglav, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, Manuskript akzeptiert.
- [30] Y. Gao, K. Harada, T. Hata, H. Urabe, F. Sato, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 290.
- [31] M. Uchiyama, S. Furumoto, M. Saito, Y. Kondo, T. Sakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11425.
- [32] A. Looney, R. Han, I. B. Gorrell, M. Cornebise, K. Yoon, G. Parkin, A. Rheingold, L. *Organometallics* **1995**, 14, 274.
- [33] W. Marciniak, K. Merz, M. Moreno, M. Driess, *Organometallics* **2006**, 25, 4931.

- [34] M. Rombach, H. Brombacher, H. Vahrenkamp, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2002, 153.
- [35] H. W. Roesky, H. Hao, C. Cui, G. Bai, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Chem. Commun.* **2001**, 1118.
- [36] W. Klui, U. Schilde, M. Schmidt, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1598.
- [37] M. Krieger, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1563.
- [38] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832.
- [39] A. P. Dove, V. C. Gibson, H. Pimpa, E. L. Marshall, J. A. Segal, A. J. P. White, D. J. Williams, *Dalton Trans.* **2003**, 15, 3088.
- [40] M. Cheng, D. R. Moore, J. J. Reczek, B. M. Chamberlain, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8738.
- [41] M. Valentini, H. Ruegger, P. S. Pregosin, *Helv. Chim. Acta* **2001**, 84, 2833.
- [42] S. Schulz, T. Eisenmann, D. Schuchmann, M. Bolte, M. Kirchner, R. Boese, J. Spielmann, S. Harder, *Z. Naturforsch. B* **2009**, 64, 1397.
- [43] Z. Zhu, R. J. Wright, M. M. Olmstead, E. Rivard, M. Brynda, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5807.
- [44] T. Ohkuma, S. Hashiguchi, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 217.
- [45] T. Aida, N. Kuboki, K. Kato, W. Uchikawa, C. Matsuno, S. Okamoto, *Tetrahedron Letters* **2005**, 46, 1667.
- [46] C. Cui, H. W. Roesky, H. Hao, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1815.
- [47] H. Zhu, Z. Yang, J. Magull, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Organometallics* **2005**, 24, 6420.
- [48] J. Spielmann, *Diplomarbeit*, Universität Duisburg-Essen (Essen), **2006**.
- [49] S. Aldridge, A. J. Blake, A. J. Downs, R. O. Gould, S. Parsons, C. R. Pulham, *Dalton Trans.* **1997**, 1007.
- [50] M. H. Matus, K. D. Anderson, D. M. Camaioni, T. Autrey, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 4411.
- [51] E. Karwacki, G. Jansen, S. Harder, *bisher unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [52] A. T. Luedtke, T. Autrey, *Inorg. Chem.* **2010**, 2010, early view.
- [53] Q. Zhang, C. Tang, C. Fang, F. Fang, D. Sun, L. Ouyang, M. Zhu, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 1709.
- [54] K. J. Fijalkowski, W. Grochala, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 2043.
- [55] J. Prust, A. Stasch, W. Zheng, T. Schuchardt, D. Böhler, I. Usn, E. Alexopoulos, H. W. Roesky, *Organometallics* **2001**, 20, 3825.
- [56] M. Stender, B. E. Eichler, N. J. Hardman, P. P. Power, J. Prust, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2794.
- [57] E. Framery, M. Vaultier, *J. Heteroatom. Chem.* **2000**, 11, 218.
- [58] *Quantenchemischen Berechnungen durchgeführt von Prof. Dr. G. Jansen*.
- [59] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 183.
- [60] S. Grimme, *J. Comput. Chem* **2006**, 27, 1787.
- [61] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5829.
- [62] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007.
- [63] J. Koput, J. Peterson, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 9595.
- [64] A. E. Reed, L. A. Curtis, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899.
- [65] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. J. Weinhold, *Chem. Phys.* **1985**, 83, 735.
- [66] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 652.

- [67] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 119.
- [68] Die Basis und Hilfsbasissatz sind im Downloadbereich des "Quantum Chemistry" links auf "www.cosmologic.de" erhältlich.
- [69] A. L. Spek, PLATON, *A Multipurpose Crystallographic Tool* **2000**, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands.

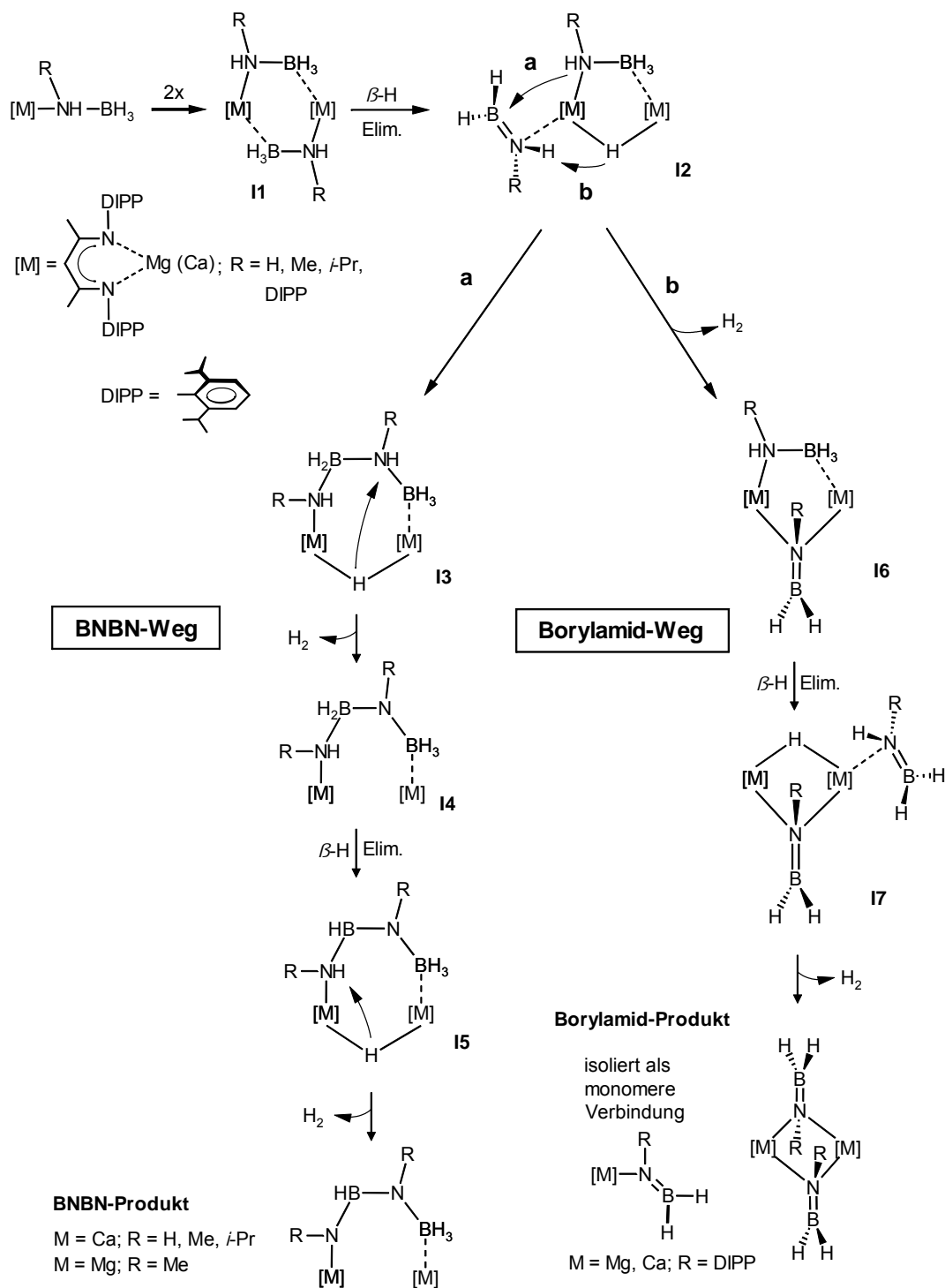
8 Synthese und Eigenschaften dinuklearer Magnesiumamidoboran-Komplexe

8.1 Einleitung

In den vorherigen Kapiteln wurde auf die Synthese und die thermischen Eigenschaften von ligandenstabilisierten, heteroleptischen Metallamidoboran-Komplexen einiger Hauptgruppenmetalle eingegangen. Ihre einfachen homoleptischen Analoga, Metallamidoboran-Komplexe der Form $M(\text{NH}_2\text{BH}_3)_n$ mit $M = \text{Li}, \text{Na}$ ($n = 1$), Ca ($n = 2$)^[1-3] sind potentielle Wasserstoffspeichermaterialien, für mobilen Anwendungen.^[4] Sie können sehr einfach aus Ammoniakboran NH_3BH_3 hergestellt werden, besitzen einen hohen Gewichts- und Volumenanteil an Wasserstoff und setzen H_2 bei niedrigeren Temperaturen frei als ihre Ausgangsverbindung NH_3BH_3 .^[5-9] Weitere Vorteile gegenüber NH_3BH_3 sind die hohe Reinheit des abgegebenen Wasserstoffs, die Tatsache, dass beim Zerfall keine Schaumbildung auftritt und dass die Dehydrogenierung fast thermoneutral verläuft. Der letzte Punkt ist im Hinblick auf die mögliche Entwicklung einer reversiblen H_2 -Speicherung interessant. Dadurch könnten die aufwendigen Mehrstufenprozesse, die zur Regeneration von NH_3BH_3 nötig sind, umgangen werden.^[10, 11] Ein Verständnis der Zerfallsmechanismen von Metallamidoboran-Komplexen ist daher für ihre Anwendung als H_2 -Speichermaterialien von entscheidender Bedeutung. Der hier verwendete Ansatz zur Aufklärung dieser Mechanismen bestand darin, ligandenstabilisierte und dadurch lösliche Metallamidoboran-Komplexe als Modellsysteme herzustellen und hinsichtlich ihres thermischen Zerfalls zu untersuchen. Dabei wurden neben dem Einfluss des Metalls auch die Auswirkungen der Substitution am Amidoboranstickstoff untersucht.

Die hergestellten Verbindungen wurden durch einen sterisch anspruchsvollen β -Diketiminatliganden stabilisiert und löslich gemacht. Dadurch konnte der Zerfall in Lösung untersucht werden und erste Einblicke in den Mechanismus der Reaktion gewonnen werden. Mögliche Zerfallswege für Calcium- und Magnesiumamidoboran-Komplexe

sind in Schema 8-1 dargestellt. Sie basieren auf isolierten und charakterisierten Zerfallsprodukten sowie theoretischen Rechnungen bezüglich der H_2 -Eliminierung in $LiNH_2BH_3$ und $NaNH_2BH_3$.^[12, 13] Die beim Zerfall der Verbindungen isolierten Endprodukte sind jeweils angegeben.

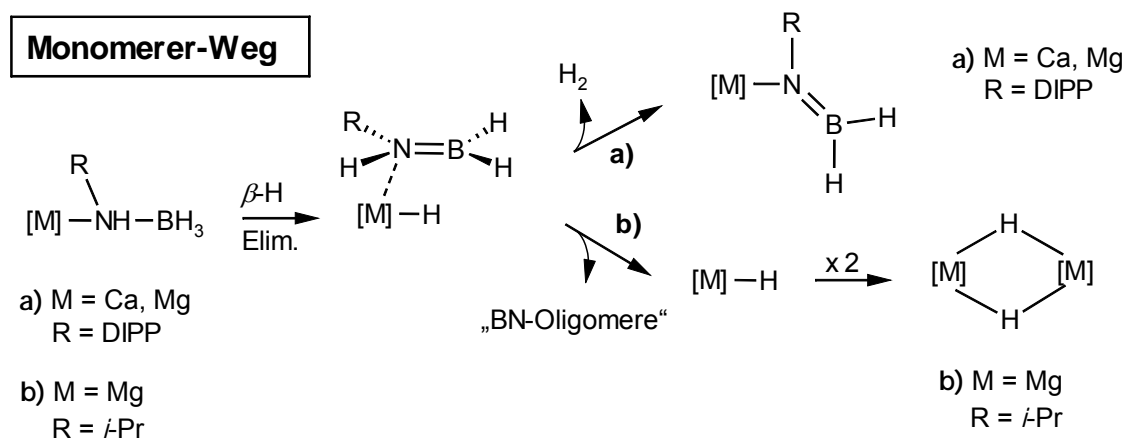


Schema 8-1: Mögliche Zerfallsmechanismen von Metallamidoboran-Komplexen, dargestellt in Anlehnung an experimentelle und theoretische Überlegungen.

Gemäß den hier präsentierten experimentellen Beobachtungen und den theoretischen Rechnungen verläuft der Zerfall über dimere Spezies. Die Berechnungen zeigen, dass die Reaktion über das dimere Intermediat **I1** verläuft, aus dem sich durch β -Wasserstoffeliminierung ein Magnesiumhydrid-/Magnesiumamidoboran-Komplex bildet. Das ebenfalls entstehende Aminoboran H(R)N=BH_2 bleibt am Metall koordiniert (**I2**). Von hier gibt es mehrere mögliche Reaktionswege: Das Amidoboran-Ion kann an das noch koordinierte H(R)N=BH_2 addieren (Reaktion a), was letztendlich zur Bildung dimerer Produkte mit einem verbrückenden $[\text{N(R)-BH-N(R)-BH}_3]^{2-}$ -Ion führt (BNBN-Weg). Eine weitere Reaktionsmöglichkeit ist die Deprotonierung des H(R)N=BH_2 -Moleküls durch das Hydrid (Reaktion b). Das führt, nachdem die Reaktionsfolge von β -Wasserstoffeliminierung und Deprotonierung ein weiteres Mal durchlaufen wurde, zu dimeren Metallborylamid-Komplexen, also Verbindungen die $[(\text{R})\text{N=BH}_2]^-$ -Ionen enthalten (Borylamid-Weg). Experimentell konnte bei den meisten untersuchten Amidoboran-Komplexen der Zerfall über den BNBN-Weg schon bei relativ niedrigen Temperaturen (20 bis 80 °C) beobachtet werden. Dies stimmt mit den theoretischen Rechnungen überein, die nahe legen, dass der BNBN-Weg der energetisch günstigste ist.^[12, 13] Im Gegensatz dazu zerfallen Calcium- und Magnesiumamidoboran-Komplexe mit dem extrem sperrigen DIPP-Substituenten erst bei Temperaturen oberhalb von 100 °C und bilden Metallborylamid-Komplexe. Da die isolierten Metallborylamid-Komplexe monomere Verbindungen sind und die Reaktion bei relativ hohen Temperaturen stattfindet ist es möglich, dass diese Reaktion nicht über dimere, sondern über monomere Intermediate verläuft (Schema 8-2).

Beim Zerfall von Metallamidoboran-Komplexen können zudem auch stabile Metallhydrid-Komplexe über β -Wasserstoffeliminierung entstehen. Die dabei freiwerdenden Aminoboran-Moleküle H(R)N=BH_2 sind instabil und oligomerisieren bzw. polymerisieren. Der Zerfall über diesen Weg konnte beim *i*-Pr-substituierten Magnesiumamidoboran-Komplex $[(\text{DIPP-nacnac})\text{MgNH}(i\text{-Pr})\text{BH}_3]_2$ beobachtet werden. Der Komplex zerfällt bei Temperaturen über 100 °C unter Bildung der entsprechenden Magnesiumhydrid-Verbindung. Im Festkörper ist $[(\text{DIPP-nacnac})\text{MgNH}(i\text{-Pr})\text{BH}_3]_2$ zwar ein Dimer, über die Aggregation der Komplexe unter Reaktionsbedingungen ist jedoch nichts bekannt. Vor allem bei den hohen Zerfallstemperaturen sind dimere Metallamidoboran-Intermediate eher unwahrscheinlich. Demzufolge könnte diese

Reaktion ebenfalls über monomere Intermediate ablaufen (Schema 8-2). Die Wahrscheinlichkeit der Bildung dimerer Intermediate würde nach der ersten β -Wasserstoffeliminierung zunehmen, denn das kugelsymmetrische Hydrid-Anion ist ein hervorragender Brückenligand.



Schema 8-2: Mögliche Bildung von Zerfallsprodukten über monomere Zwischenstufen ([M] = siehe Schema 8-1).

Vor kurzem veröffentlichten Autrey *et al.* Studien zur Kinetik der Freisetzung von H_2 aus Alkalimetallamidoboran-Verbindungen.^[14] Diese Untersuchungen liefern experimentelle Hinweise, dass der Zerfall von Metallamidoboran-Verbindungen im Festkörper tatsächlich über den BNBW-Weg (Schema 8-1) abläuft. In den dehydrogenierten Produkten konnten, durch ^{11}B MAS-NMR-Spektroskopie, BH- und BH_3 -Gruppen nachgewiesen werden. Dies stimmt mit dehydrogenierten Produkten überein, die $[N(R)-BH-N(R)-BH_3]^{2-}$ -Dianionen besitzen.

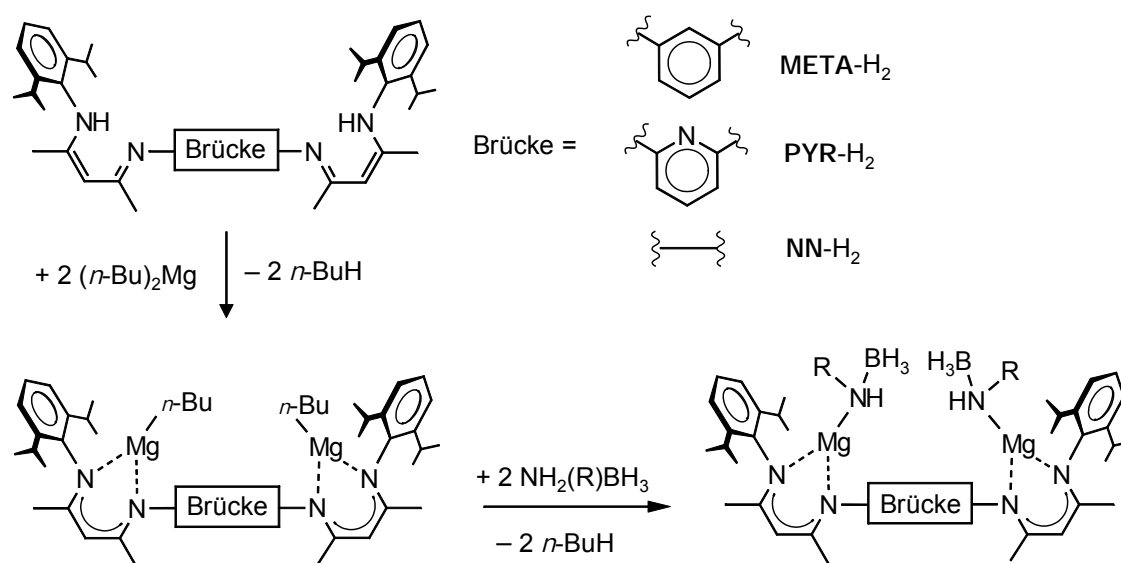
Um ein detaillierteres Bild der Zerfallsmechanismen von Metallamidoboran-Komplexen zu erhalten, sollte das studierte Modellsystem den gewonnenen Erkenntnissen angepasst und dadurch verbessert werden. Vor allem um zu klären, ob der Zerfallsmechanismus über monomere oder dimere Intermediate verläuft, wäre es sinnvoll dinukleare Metallamidoboran-Komplexe zu synthetisieren und deren thermischen Zerfall zu studieren.

Vor kurzem gelang im Arbeitskreis von Prof. Dr. Harder die Synthese gekoppelter Bis- β -diketiminat-Liganden. Sie bestehen aus zwei β -Diketiminat-Einheiten, die über eine starre Brücke miteinander verbunden sind.^[15, 16] Dinukleare *n*-Butylmagnesium-Verbindungen, die durch diese Liganden stabilisiert werden, könnten ideale Vorstufen zur Darstellung von dinuklearen Amidoboran-Komplexen sein.

8.2 Dinukleare, *N*-*i*-Pr-substituierte Magnesiumamidoboran-Komplexe

8.2.1 Synthese und Struktur von dinuklearen, *N*-*i*-Pr-substituierten Magnesiumamidoboran-Komplexen

Die zur Darstellung der dinuklearen Amidoboran-Komplexe eingesetzten β -Diketiminat-Liganden sind in Schema 8-3 dargestellt. Sie besitzen entweder eine 1,3-Phenyleneinheit (**META-H₂**) oder eine 2,6-Pyridyleneinheit (**PYR-H₂**) als Brücke. Die β -Diketiminat-Einheiten können aber auch direkt N–N-verknüpft werden (**NN-H₂**). Durch die Reaktion der Liganden mit zwei Äquivalenten einer (*n*-Bu)₂Mg-Lösung in Heptan/Benzol konnten die entsprechenden dinuklearen Komplexe hergestellt werden (Schema 8-3).^[15]



Schema 8-3: Synthese der dinuklearen Magnesiumamidoboran-Komplexe.

Die Kristallstruktur von **PYR**-[Mg(*n*-Bu)]₂ (Abbildung 8-1, Tabelle 8-1) zeigt einen C₂-symmetrischen Komplex mit zwischen den Magnesium-Ionen verbrückenden *n*-Butylgruppen. Dabei verbrücken die *n*-Butylgruppen leicht asymmetrisch (Mg–C1 2.233(3) Å, Mg'–C1' 2.312(3) Å), da die Magnesium-Ionen eine agostische Mg⋯α-CH₂-Wechselwirkung mit einem α-CH₂-Proton der *n*-Butylgruppe ausbilden (Mg⋯H = 2.13(3) Å). Durch die verbrückende Anordnung der *n*-Butylgruppen werden in der Pyridylenbrücke Spannungen erzeugt. Das ist gut am aufgeweiteten exocyclischen C–C–N2-Winkel (130.9(3)°) und am verengten N3–C–N2-Winkel (109.8(2)°) zu erkennen. Die Koordinationssphäre der Magnesium-Ionen wird durch den **PYR**-Liganden abgesättigt. Die beiden Stickstoffatome der bidentaten β-Diketiminat-Einheit koordinieren an Magnesium, wobei das äußere der beiden (N1) eine etwas längere Bindung zeigt als das innere (N2). Zusätzlich koordiniert das Stickstoffatom der Pyridylenbrücke (N3) an beide Magnesium-Ionen. Die Kontakte sind jedoch relativ lang und daher eher als schwach anzusehen.

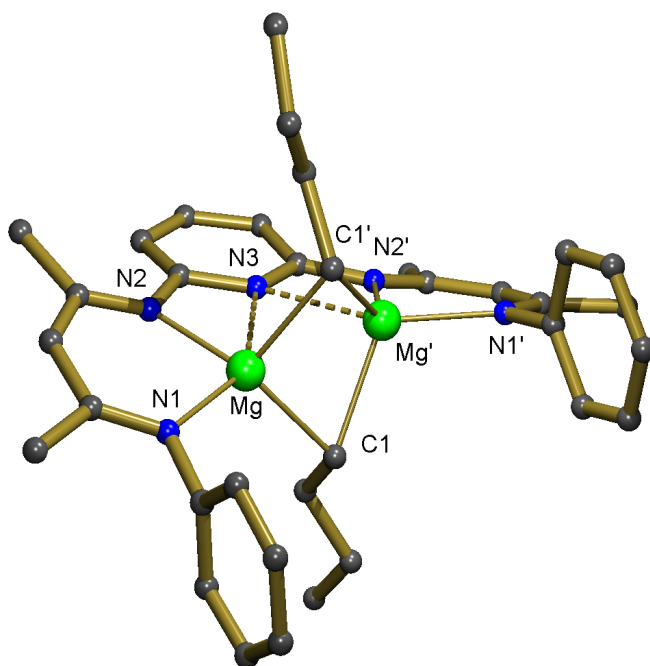


Abbildung 8-1: Kristallstruktur von **PYR**-[Mg(*n*-Bu)]₂. Zur besseren Übersicht werden die H-Atome sowie die *i*-Pr-Gruppen der Liganden nicht gezeigt.

Die Kristallstruktur von Lösungsmittel-freiem **NN**-[Mg(*n*-Bu)]₂ ist in Kapitel 9.2 gezeigt. Es ist ein Dimer mit vier Magnesiumatomen und weist zwei Mg-(*n*-Bu)₂-Mg-Einheiten auf, in denen die *n*-Butylgruppen ebenfalls verbrückend angeordnet sind.

Auch die Kristallstruktur des THF-Adduktes **NN**-[Mg(*n*-Bu)(THF)]₂ bekannt:^[15] Im Gegensatz zum THF-freien Komplex zeigt das THF-Addukt eine monomere, dinukleare Verbindung in der die *n*-Butylgruppen nicht zwischen den Metallzentren verbrücken.

Tabelle 8-1: Ausgewählte Bindungslängen (Å) in **PYR**-[Mg(*n*-Bu)]₂.

PYR -[Mg(<i>n</i> -Bu)] ₂					
Mg–N1	2.114(3)	Mg–N3	2.459(2)	Mg–C1	2.233(3)
Mg–N2	2.053(2)	Mg···Mg'	2.631(1)	Mg–C1'	2.312(3)

Die Synthese der Magnesiumamidoboran-Komplexe erfolgte ausgehend von den *n*-Butylmagnesium-Verbindungen durch Reaktion mit den entsprechenden Ammonia-boranen in apolaren Lösungsmitteln (Schema 8-3). Mit NH₂(*i*-Pr)BH₃ verläuft die Reaktion bei Raumtemperatur vollständig zu den gewünschten Amidoboran-Komplexen. Die Verbindungen **PYR**-[MgNH(*i*-Pr)BH₃]₂ und **NN**-[MgNH(*i*-Pr)BH₃]₂ konnten kristallin isoliert und strukturell charakterisiert werden. **META**-[MgNH(*i*-Pr)BH₃]₂ konnte im Gegensatz dazu nur *in situ* dargestellt werden und wurde durch NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Die Kristallstruktur von **PYR**-[MgNH(*i*-Pr)BH₃]₂ ist in Abbildung 8-2a gezeigt. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei fast identische Komplexe, die keine exakte kristallographische Symmetrie besitzen, aber annähernd C₂-symmetrisch sind. In Tabelle 8-2 sind daher die durchschnittlichen Bindungslängen der Magnesium-Ionen zu den Stickstoffatomen des Typs N_a bis N_d angegeben.

Im Komplex **PYR**-[MgNH(*i*-Pr)BH₃]₂ sind die Amidoboran-Ionen verbrückend zwischen den beiden Magnesium-Ionen angeordnet. Diese Struktur ist der Struktur des dimeren [(DIPP-nacnac)MgNH(*i*-Pr)BH₃]₂ sehr ähnlich (Kapitel 7.3.1). Auch die durchschnittlichen Mg–N- (2.123(4) Å) und Mg···B-Abstände (2.449(5) Å) in **PYR**-[MgNH(*i*-Pr)BH₃]₂ sind mit denen in [(DIPP-nacnac)MgNH(*i*-Pr)BH₃]₂ vergleichbar (Mg–N 2.122(1) Å, Mg···B 2.417(2) Å).

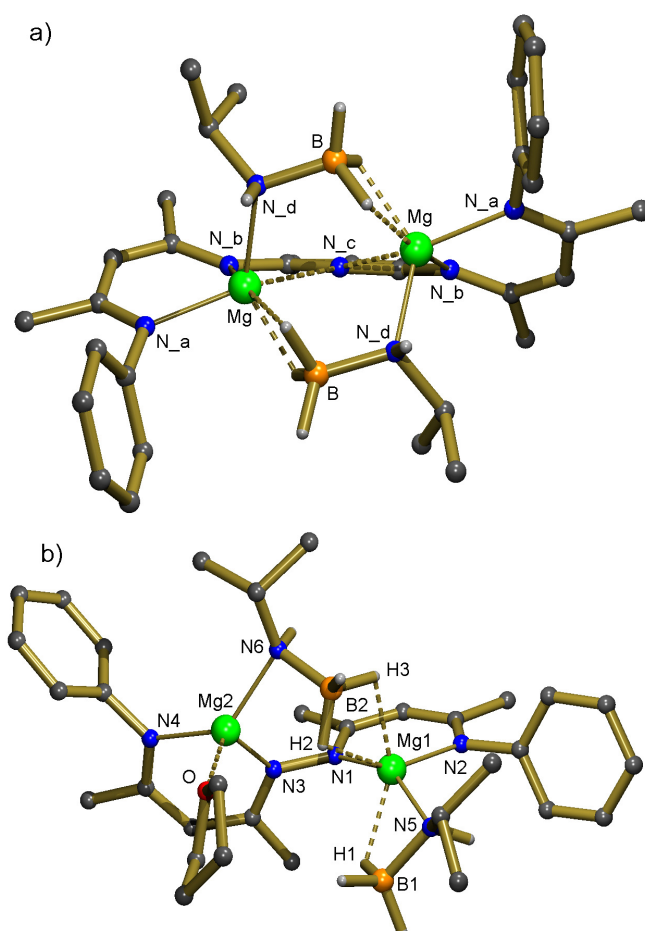


Abbildung 8-2: Kristallstrukturen von a) **PYR**- $[\text{MgNH}(i\text{-Pr})\text{BH}_3]_2$ und b) **NN**- $[\text{MgNH}(i\text{-Pr})\text{BH}_3]_2(\text{THF})$. Zur besseren Übersicht werden die H-Atome und die *i*-Pr-Gruppen der Liganden nicht gezeigt. Lediglich die NH- und BH-Atome der Amidoboran-Ionen sind dargestellt.

Von **NN**- $[\text{MgNH}(i\text{-Pr})\text{BH}_3]_2$ konnten keine Kristalle mit ausreichender Qualität für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Jedoch konnte, durch den Zusatz geringer Mengen von THF, das mono-THF-Addukt **NN**- $[\text{MgNH}(i\text{-Pr})\text{BH}_3]_2(\text{THF})$ kristallisiert und strukturell charakterisiert werden (Abbildung 8-2b, Tabelle 8-2). Es ist deutlich zu erkennen, dass die Koordination eines einzelnen THF-Moleküls eine starke Asymmetrie in **NN**- $[\text{MgNH}(i\text{-Pr})\text{BH}_3]_2(\text{THF})$ hervorruft. Eines der Amidoboran-Ionen ist „side-on“ nur an Mg1 koordiniert, während das andere zwischen den Magnesium-Ionen verbrückend angeordnet ist. Die Mg–N- und Mg⋯B-Abstände, sowohl zum „side-on“-koordinierten als auch zum verbrückenden Amidoboran-Ion, sind mit denen in den mononuklearen Komplexen vergleichbar. Überraschenderweise ist der Mg⋯Mg-Abstand im direkt N–N-verknüpften Komplex **NN**- $[\text{MgNH}(i\text{-Pr})\text{BH}_3]_2(\text{THF})$ (3.7817(7) Å) etwas länger als in **PYR**- $[\text{MgNH}(i\text{-Pr})\text{BH}_3]_2$ (3.458(2) Å), obwohl letzterer eine Pyridyleneinheit als Brücke besitzt. Für den großen Mg⋯Mg-Abstand in

NN-[MgNH(*i*-Pr)BH₃]₂(THF) gibt es zwei Gründe: a) die unterschiedliche Orientierung der β -Diketiminat-Einheiten zueinander und b) die Verdrehung der β -Diketiminat-Einheiten um die N–N-Bindungsachse. In Lösung sollte aber, durch eine dynamische Rotation um die N–N-Bindungsachse, ein deutlich kürzerer Mg⋯Mg-Abstand möglich sein.

Tabelle 8-2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) in **PYR**-[MgNH(*i*-Pr)BH₃]₂ und **NN**-[MgNH(*i*-Pr)BH₃]₂(THF).

PYR -[MgNH(<i>i</i> -Pr)BH ₃] ₂ (Bereich und durchschnittliche Werte sind angegeben)					
Mg–N _a	2.085(4)-2.101(4) < 2.095(4) >	Mg–N _d	2.112(4)-2.134(3) < 2.123(4) >	Mg⋯Mg'	3.443(2)-3.473(2) < 3.458(2) >
Mg–N _b	2.016(4)-2.030(4) < 2.022(4) >	Mg⋯B	2.437(5)-2.464(5) 2.449(5)	B–N	1.555(6)-1.587(6) < 1.571(6) >
Mg–N _c	2.675(4)-2.712(3) < 2.692(4) >	Mg⋯H	1.92(3)-2.19(3) < 2.04(3) >		
NN -[MgNH(<i>i</i> -Pr)BH ₃] ₂ (THF)					
Mg1–N1	2.064(1)	Mg1–N5	2.087(1)	Mg1⋯H1	2.07(2)
Mg1–N2	2.078(1)	Mg1⋯B1	2.532(2)	Mg1⋯H2	2.11(2)
Mg1⋯H3	2.05(2)	B1–N5	1.581(2)	B2–N6	1.599(3)
Mg2–N3	2.028(1)	Mg2–N6	2.099(2)	Mg1⋯Mg2	3.7817(7)
Mg2N4	2.061(1)	Mg2–O	2.034(1)		

Die *i*-Pr-substituierten dinuklearen Amidoboran-Komplexe **PYR**-[MgNH(*i*-Pr)BH₃]₂ und **NN**-[MgNH(*i*-Pr)BH₃]₂ sind in aromatischen Lösungsmitteln löslich und konnten NMR-spektroskopisch untersucht werden. Die Verbindung **META**-[MgNH(*i*-Pr)BH₃]₂ konnte nicht kristallin erhalten werden und wurde in Lösung durch NMR-Spektroskopie charakterisiert.

In den ¹¹B NMR-Spektren zeigen die Verbindungen deutlich das charakteristische Quartett der BH₃-Gruppen. In den ¹H NMR-Spektren der Verbindungen in Benzol-*d*₆ zeigt sich, dass die Komplexe in Lösung keine statische Struktur besitzen. Auf Grund

von dynamischen Prozessen können bei Raumtemperatur nur breite Signale der Verbindungen beobachtet werden. In Anwesenheit von THF- d_8 zeigen die Komplexe jedoch scharfe Signale. Auf diese Weise konnte auch die Verbindung **META**-[MgNH(*i*-Pr)BH₃]₂ eindeutig charakterisiert werden. Die dynamischen Prozesse werden möglicherweise durch das polarere Lösungsmittel beschleunigt oder die Verbindungen zeigen durch die Koordination von THF-Molekülen andere Strukturmodi (vgl. Abbildung 8-2).

8.2.2 Thermischer Zerfall der dinuklearen, *N*-*i*-Pr-substituierten Magnesiumamidoboran-Komplexe

Zur Untersuchung ihres thermischen Zerfalls wurden die dinuklearen Amidoboran-Komplexe in deuteriertem Benzol gelöst, die Lösungen langsam aufgeheizt und der Fortschritt des Zerfalls mittels NMR-Spektroskopie beobachtet. Dabei wurde deutlich, dass die, durch die Liganden vorgegebene, räumliche Nähe der Metallzentren nicht nur einen Einfluss auf die Zerfallstemperatur, sondern auch auf den eingeschlagenen Zerfallsweg hat. Bei **PYR**-[MgNH(*i*-Pr)BH₃]₂ und **META**-[MgNH(*i*-Pr)BH₃]₂ setzt die H₂-Entwicklung und damit der Zerfall bei 90 °C ein. Bei **NN**-[MgNH(*i*-Pr)BH₃]₂ beginnt der Zerfall sogar schon bei 60 °C. In den ersten beiden Verbindungen besitzen die Magnesiumatome einen vergleichbaren Abstand zueinander. Dagegen sollte der Abstand in **NN**-[MgNH(*i*-Pr)BH₃]₂ durch die direkte N–N-Verknüpfung der β -Diketiminateinheiten geringer sein. In allen dinuklearen Systemen beginnt der Zerfall bei niedrigeren Temperaturen als bei der Verbindung [(DIPP-nacnac)MgNH(*i*-Pr)BH₃]₂ (100 °C, Kapitel 7.3.2). Die Dinuklearität ist hier jedoch nicht durch den Liganden vorgegeben und daher könnte der Zerfall über mononukleare Intermediate verlaufen.

Der Zerfall von **PYR**-[MgNH(*i*-Pr)BH₃]₂ und **NN**-[MgNH(*i*-Pr)BH₃]₂ verläuft sehr sauber zu je einem einzelnen Zerfallsprodukt. Beide konnten im ¹H NMR-Spektrum der Reaktionen identifiziert und kristallin isoliert werden. Wie die Kristallstrukturen zeigen (Abbildung 8-3), besitzen beide Verbindungen eine verbrückende [N(*i*-Pr)–BH–N(*i*-Pr)–BH₃]²⁻-Einheit.

Die Abbildung 8-3a zeigt die Kristallstruktur von **PYR**-Mg₂[N(*i*-Pr)–BH–N(*i*-Pr)–BH₃]. Die Verbindung ist annähernd spiegelsymmetrisch, mit einer Spiegelebene, die

durch N3 und die N6–B1–N7–B2-Kette verläuft, weist jedoch keine kristallographische Symmetrie auf. Die zwischen den Magnesium-Ionen verbrückende BNBN-Einheit, die schon aus dem Zerfall von Calciumamidoboran-Komplexen bekannt ist, zeigt das typische Bindungsschema (Kapitel 5) und kann als Additionskomplex des Bora-Amidinat-Liganden^[17] $[\text{N}(i\text{-Pr})\text{--BH--N}(i\text{-Pr})]^{2-}$ mit BH_3 angesehen werden.

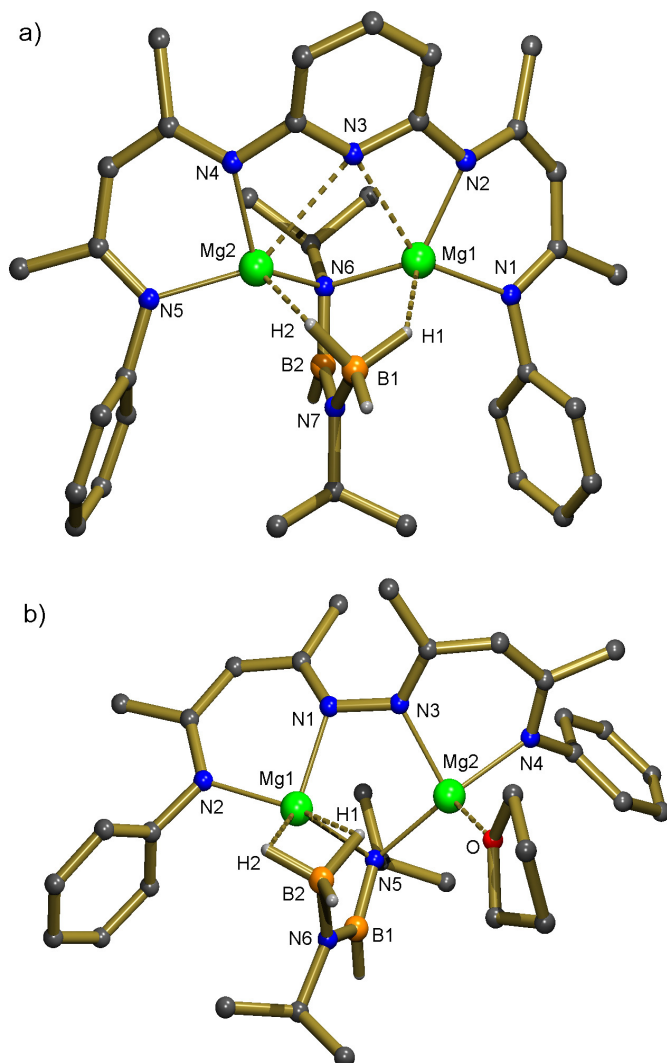


Abbildung 8-3: a) Kristallstruktur von **PYR**- $\text{Mg}_2[\text{N}(i\text{-Pr})\text{--BH--N}(i\text{-Pr})\text{--BH}_3]$ und b) Kristallstruktur von **NN**- $\text{Mg}_2[\text{N}(i\text{-Pr})\text{--BH--N}(i\text{-Pr})\text{--BH}_3](\text{THF})$. Zur besseren Übersicht werden die H-Atome und die *i*-Pr-Gruppen der Liganden nicht gezeigt. Nur die NH- und BH-Atome der Amidoboran-Ionen sind dargestellt.

Um das Zerfallsprodukt von $\text{NN}[\text{MgNH}(i\text{-Pr})\text{BH}_3]_2$ kristallin zu erhalten, mussten geringe Mengen von THF zu einer konzentrierten Lösung der Verbindung in Hexan gegeben werden. Die Struktur des mono-THF-Adduktes $\text{NN-Mg}_2[\text{N}(i\text{-Pr})\text{--BH--N}(i\text{-Pr})\text{--BH}_3](\text{THF})$ wird in Abbildung 8-3b dargestellt. Auch hier wird durch die Koordination

eines THF-Moleküls an ein Magnesium-Ion eine Asymmetrie erzeugt. Die BH_3 -Gruppe, die in **PYR**- $\text{Mg}_2[\text{N}(i\text{-Pr})\text{-BH-N}(i\text{-Pr})\text{-BH}_3]$ verbrückend zwischen den Metallzentren angeordnet ist, koordiniert hier nur noch an eines der Magnesium-Ionen. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindungen **PYR**- $\text{Mg}_2[\text{N}(i\text{-Pr})\text{-BH-N}(i\text{-Pr})\text{-BH}_3]$ und **NN**- $\text{Mg}_2[\text{N}(i\text{-Pr})\text{-BH-N}(i\text{-Pr})\text{-BH}_3](\text{THF})$ sind in Tabelle 8-3 angegeben.

Tabelle 8-3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) in **PYR**- $\text{Mg}_2[\text{N}(i\text{-Pr})\text{-BH-N}(i\text{-Pr})\text{-BH}_3]$ und **NN**- $\text{Mg}_2[\text{N}(i\text{-Pr})\text{-BH-N}(i\text{-Pr})\text{-BH}_3](\text{THF})$.

PYR - $\text{Mg}_2[\text{N}(i\text{-Pr})\text{-BH-N}(i\text{-Pr})\text{-BH}_3]$					
Mg1–N1	2.129(1)	Mg1–N6	2.056(1)	Mg1···H1	1.98(2)
Mg1–N2	2.038(2)	Mg2–N6	2.079(1)	Mg2···H2	1.90(1)
Mg2–N4	2.050(2)	Mg1···Mg2	3.173(1)	Mg2···B2	2.698(2)
Mg2–N5	2.093(2)	N6–B2	1.438(2)	Mg1···B2	2.775(2)
Mg1–N3	2.551(2)	B2–N7	1.415(2)		
Mg2–N3	2.739(2)	N7–B1	1.523(2)		
NN - $\text{Mg}_2[\text{N}(i\text{-Pr})\text{-BH-N}(i\text{-Pr})\text{-BH}_3](\text{THF})$					
Mg1–N1	2.047(1)	Mg2–N5	2.084(1)	Mg1···H2	2.00(2)
Mg1–N2	2.033(1)	Mg1···B1	2.324(1)	N5–B1	1.456(2)
Mg2–N3	2.042(1)	Mg2–O	2.025(1)	B1–N6	1.414(2)
Mg2–N4	2.076(1)	Mg1···Mg2	3.115(1)	N6–B2	1.550(2)
Mg1–N5	2.138(1)	Mg1···H1	2.06(2)		

Der thermische Zerfall der Verbindung **META**- $[\text{MgNH}(i\text{-Pr})\text{BH}_3]_2$ führte zu zwei Produkten, die durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden konnten. Wie beim Zerfall der anderen beiden dinuklearen Amidoboran-Komplexe werden auch hier $[\text{N}(i\text{-Pr})\text{-BH-N}(i\text{-Pr})\text{-BH}_3]^{2-}$ -Einheiten gebildet. Allerdings ist eine Verbindung der Form **META**- $\text{Mg}_2[\text{N}(i\text{-Pr})\text{-BH-N}(i\text{-Pr})\text{-BH}_3]$ anscheinend nicht stabil und unterliegt Ligandenaustauschprozessen. Die beiden isolierten Verbindungen **META**-

$\text{Mg}_3[\text{N}(i\text{-Pr})\text{-BH-N}(i\text{-Pr})\text{-BH}_3]_2$ und $[\text{META-Mg}]_2$ sind die Produkte dieser Prozesse. In Abbildung 8-4 (Tabelle 8-4) sind die Kristallstrukturen dieser Verbindungen gezeigt.

META-Mg $_3[\text{N}(i\text{-Pr})\text{-BH-N}(i\text{-Pr})\text{-BH}_3]_2$ ist ein dreikerniger Magnesium-Komplex. In seinem Zentrum befinden sich eine nahezu symmetrische Einheit aus drei Magnesium-Ionen, zwischen denen verbrückende $[\text{N}(i\text{-Pr})\text{-BH-N}(i\text{-Pr})\text{-BH}_3]^{2-}$ -Ionen liegen. Das zentrale Magnesium-Ion wird verzerrt oktaedrisch von den zwei BNBN-Einheiten koordiniert. Die Koordinationssphäre der äußeren Magnesium-Ionen wird durch die beiden Stickstoffatome des **META**-Liganden abgesättigt. Die BNBN-Einheiten zeigen das für sie typische Bindungslängenmuster (Tabelle 8-4). Das zweite Produkt der Ligandenaustauschreaktion ist die homoleptische Verbindung $[\text{META-Mg}]_2$. Die Magnesiumatome sind hier durch vier Stickstoffatome der **META**-Liganden verzerrt tetraedrisch koordiniert (Abbildung 8-4b, Tabelle 8-4).

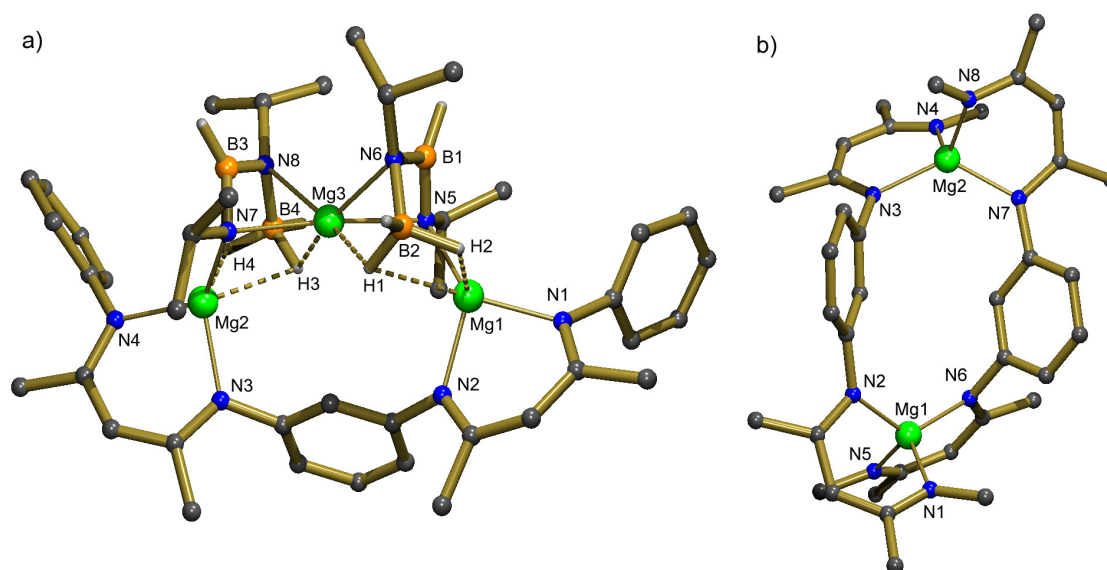


Abbildung 8-4: a) Kristallstruktur von **META-Mg** $_3[\text{N}(i\text{-Pr})\text{-BH-N}(i\text{-Pr})\text{-BH}_3]_2$. Zur besseren Übersicht werden die H-Atome und die *i*-Pr-Gruppen der Liganden nicht gezeigt. Nur die NH- und BH-Atome der Amidoboran-Ionen werden dargestellt. b) Kristallstruktur von $[\text{META-Mg}]_2$. Zur besseren Übersicht werden die H-Atome und die DIPP-Gruppen der Liganden nicht gezeigt.

Die Wasserstoffeliminierung in **META**- $[\text{MgNH}(i\text{-Pr})\text{BH}_3]_2$ führt vermutlich zuerst zur Bildung von **META-Mg** $_2[\text{N}(i\text{-Pr})\text{-BH-N}(i\text{-Pr})\text{-BH}_3]$, woraus durch Ligandenaustausch schließlich die Produkte **META-Mg** $_3[\text{N}(i\text{-Pr})\text{-BH-N}(i\text{-Pr})\text{-BH}_3]_2$ und $[\text{META-Mg}]_2$

(Verhältnis 2/1) entstehen. Das Auftreten dieser Austauschprozesse macht deutlich, dass der Stickstoff der Pyridylenbrücke in Komplexen mit dem **PYR**-Ligand einen deutlichen Einfluss auf die Stabilität dieser Komplexe hat, obwohl das Pyridylenstickstoffatom nur relativ lange und daher eher schwache Kontakte zu den Magnesium-Ionen besitzt.

Tabelle 8-4: Ausgewählte Bindungslängen (Å) in **META**-Mg₃[N(*i*-Pr)-BH-N(*i*-Pr)-BH₃]₂ und [M**ETA**-Mg]₂.

META -Mg ₃ [N(<i>i</i> -Pr)-BH-N(<i>i</i> -Pr)-BH ₃] ₂					
Mg1–N1	2.044(3)	Mg1···B2	2.586(4)	N5–B1	1.443(5)
Mg1–N2	2.032(3)	Mg1···H1	2.02(4)	N6–B1	1.433(5)
Mg1–N5	2.070(3)	Mg1···H2	2.45(3)	N6–B2	1.553(4)
Mg2–N3	2.020(3)	Mg2···B4	2.499(3)	N7–B3	1.433(4)
Mg2–N4	2.056(3)	Mg2···H3	2.23(3)	N8–B3	1.445(5)
Mg2–N7	2.076(3)	Mg2···H4	1.92(3)	N8–B4	1.555(6)
Mg3–N5	2.195(3)	Mg3···B2	2.569(4)	Mg1···Mg3	3.315(2)
Mg3–N6	2.215(3)	Mg3···H1	1.99(3)	Mg2···Mg3	3.281(2)
Mg3–N7	2.200(3)	Mg3···B4	2.572(4)		
Mg3–N8	2.266(3)	Mg4···H3	1.95(3)		
[M ETA -Mg] ₂					
Mg1–N1	2.070(2)	Mg1–N6	2.028(2)	Mg2–N7	2.024(2)
Mg1–N2	2.017(2)	Mg2–N3	2.034(2)	Mg2–N8	2.055(2)
Mg1–N5	2.070(2)	Mg2–N4	2.072(2)		

8.3 Dinukleare, *N*-DIPP-substituierte Magnesiumamidoboran-Komplexe

8.3.1 Synthese und Struktur von dinuklearen, *N*-DIPP-substituierten Magnesiumamidoboran-Komplexen

Die Synthese von *N*-DIPP-substituierten Komplexen erfolgte, wie in Schema 8-3 dargestellt, ausgehend von den *n*-Butylmagnesium-Vorstufen. Da Magnesiumorganyle den Zerfall des DIPP-substituierten Ammonaborans (DIPP)NH₂BH₃ zum Bis(amino)boran [(DIPP)NH]₂BH und BH₃ katalysieren können (Kapitel 7.3.3), wurden alle Synthesen bei tiefen Temperaturen (−78 °C) durchgeführt. Die Verbindung **PYR**-[MgNH(DIPP)BH₃]₂ konnte so kristallin aus der Reaktionsmischung erhalten werden und wurde durch Röntgenbeugungsmethoden strukturell charakterisiert.

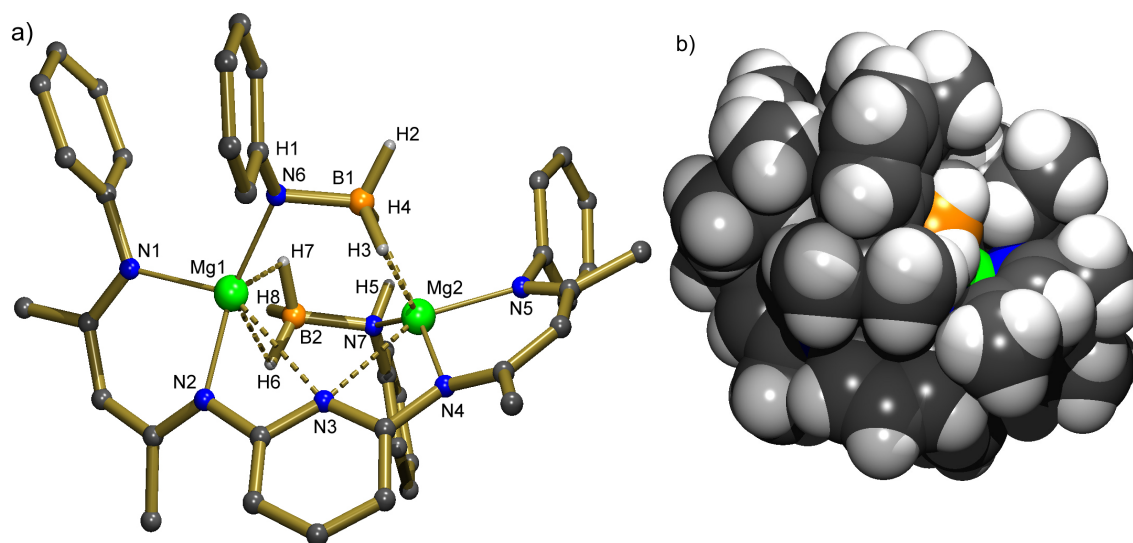


Abbildung 8-5: a) Kristallstruktur von **PYR**-[MgNH(DIPP)BH₃]₂. Alle Wasserstoffatome, mit Ausnahme der NH- und BH₃-Gruppen der Amidoborane, und die *i*-Pr-Gruppen der Liganden werden zur besseren Übersicht nicht gezeigt. H1 wird durch den Phenylring verdeckt. b) Kalottenmodell (Farbkodierung: C = dunkelgrau; H = weiß, B = orange, N = blau, Mg = grün).

Die Kristallstruktur von **PYR**-[MgNH(DIPP)BH₃]₂ (Abbildung 8-5a, Tabelle 8-5) ist der Struktur des *i*-Pr-substituierten Komplexes **PYR**-[MgNH(*i*-Pr)BH₃]₂ sehr ähnlich. Der Komplex ist nahezu *C*₂-symmetrisch, besitzt allerdings keine kristallographische

Symmetrie. Die Amidoboran-Ionen nehmen, wie in **PYR**-[MgNH(*i*-Pr)BH₃]₂, eine verbrückende Position zwischen den beiden Magnesium-Ionen ein und auch die durchschnittlichen Mg–N- und Mg⋯H-Abstände zu den verbrückenden Amidoboran-Ionen (2.09(2) Å, bzw. 2.126(1) Å) sind mit der *i*-Pr-substituierten Verbindung vergleichbar (Mg–N 2.123(4) Å, Mg⋯H 2.04(3) Å). Die DIPP-Gruppen der Amidoboran-Ionen sind so angeordnet, dass sie mit einer der *i*-Pr-Gruppen des **PYR**-Liganden eine C–H⋯ π -Aryl-Wechselwirkung ausbilden (H⋯Aryl: 2.62(3), 2.69(2) Å). Dies ist in Abbildung 8-5a nicht gezeigt, da die *i*-Pr-Gruppen aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet sind. Im Kalottenmodell von **PYR**-[MgNH(DIPP)BH₃]₂ (Abbildung 8-5b) wird deutlich, dass die sterisch anspruchsvollen Amidoboran-Ionen die Koordinationssphäre der Magnesium-Ionen nur von einer Seite vollständig abschirmen können.

Tabelle 8-5: Ausgewählte Bindungslängen (Å) in **PYR**-[MgNH(DIPP)BH₃]₂.

PYR -[MgNH(DIPP)BH ₃] ₂					
Mg1–N1	2.085(1)	Mg2–N5	2.093(1)	N6–B1	1.595(2)
Mg1–N2	2.031(1)	Mg2–N7	2.130(1)	N7–B2	1.591(2)
Mg1⋯N3	2.780(1)	Mg1⋯H6	2.21(2)	Mg1–B2	2.538(2)
Mg1–N6	2.121(1)	Mg1⋯H7	1.98(2)	Mg2–B1	2.554(2)
Mg2⋯N3	2.701(1)	Mg2⋯H3	2.20(2)	Mg1⋯Mg2	3.624(1)
Mg2–N4	2.039(1)	Mg2⋯H4	1.97(1)		

In aromatischen Lösungsmitteln ist **PYR**-[MgNH(DIPP)BH₃]₂ unter leichtem Erwärmen löslich. Im ¹H NMR-Spektrum in Toluol-*d*₈ zeigt **PYR**-[MgNH(DIPP)BH₃]₂ jedoch nur breite Signale der *i*-Pr-Gruppen. Beim Abkühlen der Probe in Toluol-*d*₈ auf –50 °C schärfen die Signale auf und die Verbindung kann eindeutig charakterisiert werden. Die NH-Gruppen zeigen ein breites Signal bei 3.13 ppm und die BH₃-Gruppen ein Signal bei 2.28 ppm. Damit sind sie im Vergleich zu den Signalen der NH(DIPP)BH₃-Gruppe in der monomeren Verbindung (DIPP-nacnac)MgNH(DIPP)-BH₃ leicht Tieffeld-verschoben (2.80 ppm, br; BH₃: 2.12 ppm, br). Den *i*-Pr-Gruppen

sowohl des Liganden als auch der $\text{NH}(\text{DIPP})\text{BH}_3$ -Ionen, konnten je zwei Septetts und vier Dubletts zugeordnet werden.

8.3.2 Durch Lösungsmittelkoordination ausgelöste β -Wasserstoffeliminierung

Die Zugabe von geringen Mengen eines koordinierenden Lösungsmittels wie THF zu einer Lösung von $\text{PYR}[\text{MgNH}(\text{DIPP})\text{BH}_3]_2$ in Benzol führt zu einer Reaktion und zur Präzipitation einiger Kristalle. Wie die Röntgenstrukturanalyse dieser Kristalle zeigt, handelt es sich dabei um den gemischten Magnesiumhydrid-/Magnesiumamidoboran-Komplex $\text{PYR-Mg}_2[(\text{H})\text{NH}(\text{DIPP})\text{BH}_3](\text{THF})$. Die Kristallstruktur dieser Verbindung ist in Abbildung 8-6 (Tabelle 8-6) gezeigt.

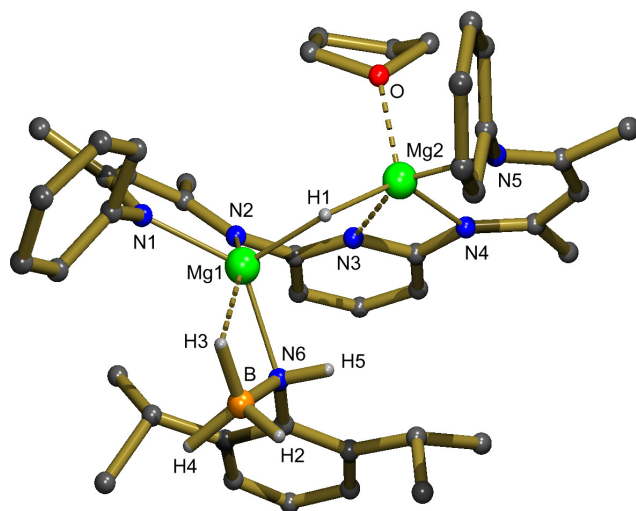


Abbildung 8-6: Kristallstruktur von $\text{PYR-Mg}_2[(\text{H})\text{NH}(\text{DIPP})\text{BH}_3](\text{THF})$. Die Wasserstoffatome (mit Ausnahme der NH - und BH -Protonen des Amidoboran-Ions) und die *i*-Pr-Gruppen des **PYR**-Liganden werden zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

In der Kristallstruktur von $\text{PYR-Mg}_2[(\text{H})\text{NH}(\text{DIPP})\text{BH}_3](\text{THF})$ wird deutlich, dass die Magnesium-Ionen asymmetrisch koordiniert werden. Während sich der Hydrid-Ligand nahezu symmetrisch verbrückend zwischen den beiden Magnesium-Ionen befindet (Mg-H : 1.95(2)/1.93(3) Å), ist das $\text{NH}(\text{DIPP})\text{BH}_3^-$ -Ion „side-on“ nur an Mg1 gebunden. Die Koordinationssphäre von Mg1 wird dazu noch durch Bindungen zu den Stickstoffatomen N1 und N2 des **PYR**-Liganden abgesättigt. Dabei sind alle Mg1-N -Bindungen ungefähr gleich lang (2.081(2)-2.093(3) Å). An Mg2 koordiniert anstelle des negativ geladenen Amidoboran-Ions ein neutrales THF-Molekül. Die unsymmetrische Ladungsverteilung gleicht der **PYR**-Ligand aus. Er bindet nicht nur über die beiden

Stickstoffe N4 und N5 an Mg2 (2.068(2), 2.119(2) Å), sondern zeigt auch einen kurzen Mg2...N3-Abstand zum zentralen Pyridylenstickstoffatom N3 (2.199(2) Å). Zum Vergleich: Der Kontakt zu Mg1 ist mit 3.012(2) Å deutlich länger. In **PYR**-[MgNH(DIPP)BH₃]₂ beträgt dieser Kontakt bei nahezu symmetrischer Verbrückung zwischen den Magnesium-Ionen durchschnittlich 2.740(1) Å (Abbildung 8-5). Die Verbindung ist ein Modell für das Intermediat **I2**, welches im Mechanismus des thermischen Zerfalls von Metallamidoboran-Komplexen postuliert wurde (Schema 8-1). Es besitzt jedoch kein koordiniertes Aminoboran-Molekül.

Durch das Lösen von **PYR**-[MgNH(DIPP)BH₃]₂ in THF kann der gemischte Hydrid-/Amidoboran-Komplex in größerem Maßstab hergestellt werden. Dabei fällt der Komplex **PYR**-Mg₂[(H)NH(DIPP)BH₃](THF)₃ mit drei koordinierenden THF-Molekülen aus.

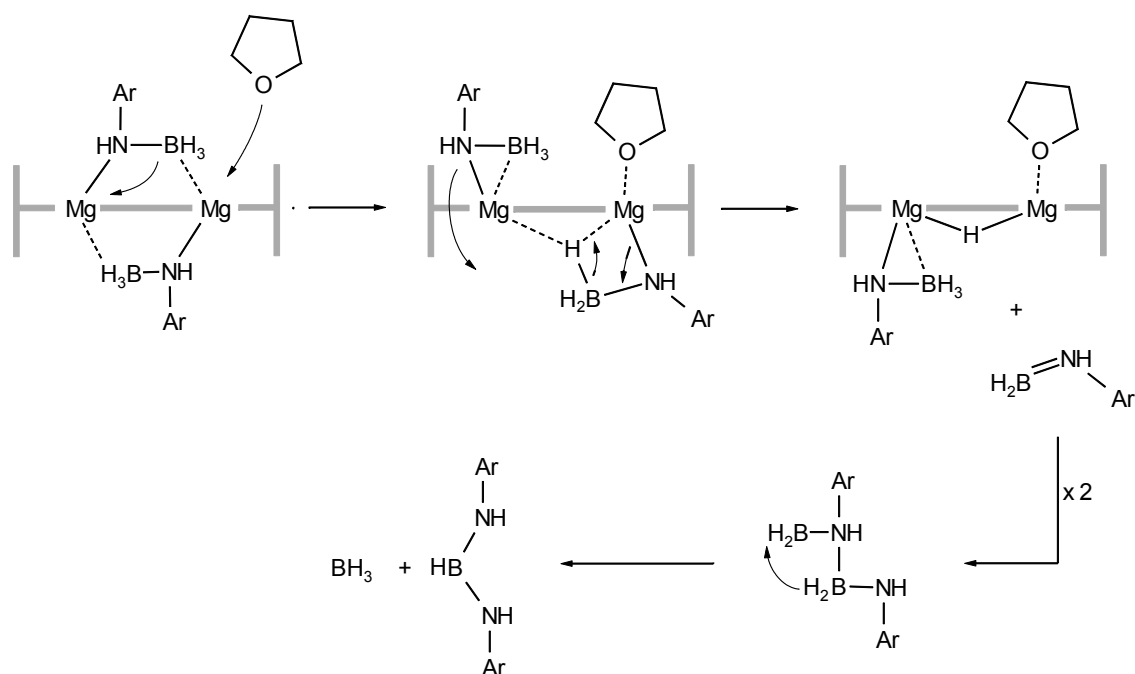
Tabelle 8-6: Ausgewählte Bindungslängen (Å) in **PYR**-Mg₂[(H)NH(DIPP)BH₃](THF).

PYR -Mg ₂ [(H)NH(DIPP)BH ₃](THF)					
Mg1–N1	2.081(2)	Mg2–N4	2.068(2)	Mg1...H3	2.25(3)
Mg1–N2	2.093(2)	Mg2–N5	2.119(2)	Mg2–H1	1.93(3)
Mg1–N6	2.093(3)	Mg2–O	2.029(2)	N6–B1	1.547(3)
Mg1...N3	3.012(2)	Mg1–H1	1.95(2)	Mg1...Mg2	3.308(1)
Mg2...N3	2.199(2)	Mg1...B1	2.649(3)		

PYR-Mg₂[(H)NH(DIPP)BH₃](THF)₃ kann in THF und in aromatischen Lösungsmitteln durch leichtes Erwärmen gelöst werden. Das ¹H NMR-Spektrum von **PYR**-Mg₂[(H)NH(DIPP)BH₃](THF) in THF-*d*₈ zeigt ein Signal bei 3.21 ppm, welches dem verbrückenden Hydrid-Liganden zugeordnet wird. Die chemische Verschiebung liegt damit im Bereich der Verschiebung der Mg–H-Funktionalitäten in dimerem [(DIPP-nacnac)MgH]₂ (4.03 ppm),^[18] in inversen Kronenethern (3.78 bis 3.70 ppm)^[19, 20] und einem vor kurzem dargestellten Magnesiumhydrid-Cluster (2.52 ppm).^[21] Das Amidoboran-Ion zeigt ein breites Signal der BH₃-Gruppe bei 1.58 ppm und ein Quartett des NH-Protons bei 2.61 ppm (³J(H,H) = 3.4 Hz). Beide Signale sind im Vergleich zu

den Signalen des Amidoboran-Ions im Vorläufer **PYR**-[MgNH(DIPP)BH₃]₂ (BH₃: 2.28 ppm; NH: 3.13 ppm) deutlich Hochfeld-verschoben. Möglicherweise sind unterschiedliche Koordinationsmodi in den Komplexen für diese Verschiebung verantwortlich (z. B. „side-on“ oder verbrückende Koordination; Abbildung 8-5 bzw. Abbildung 8-6).

Ein möglicher Mechanismus zur Bildung von **PYR**-Mg₂[(H)NH(DIPP)BH₃](THF) ist in Schema 8-4 dargestellt (der **PYR**-Ligand wird durch graue Balken angedeutet). Bei diesem Mechanismus handelt es sich um eine β -Wasserstoffeliminierung, die durch die Koordination eines THF-Moleküls an eines der Magnesium-Ionen ausgelöst wird.



Schema 8-4: Vorgeschlagener Mechanismus für die durch THF Zugabe ausgelöste β -Wasserstoffeliminierung in **PYR**-[MgNH(DIPP)BH₃]₂ (der **Pyr**-Ligand wird durch grauen Balken angedeutet; Ar = DIPP).

Die Koordination des THF-Moleküls führt zu einer sterischen Übersättigung der Koordinationssphäre der Magnesium-Ionen. Dies führt zu einer Umlagerung der Amidoboran-Ionen: Die verbrückende BH₃-Gruppe eines Amidoboran-Ions wird durch das THF Molekül verdrängt, was zu einer „side-on“-Koordination des Amidoboran-Ions an nur noch ein Magnesium-Ion führt. Eine ähnliche Situation ist in der Kristallstruktur des mono-THF-Adduktes **NN**-[MgNH(*i*-Pr)BH₃]₂(THF) realisiert (Abbildung 8-2b).

Durch den großen sterischen Anspruch der DIPP-Substituenten kommt es hier zu einer β -Wasserstoffeliminierung und zur Freisetzung von H(DIPP)N=BH_2 . Das Aminoboran H(DIPP)N=BH_2 konnte jedoch NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Das Bis(amino)boran HB[NH(DIPP)]_2 und BH_4^- -Ionen wurden aber im ^{11}B NMR-Spektrum der Reaktion identifiziert. Das Bis(amino)boran HB[NH(DIPP)]_2 zeigte ein breites Signal bei -27.3 ppm und die BH_4^- -Ionen ein charakteristisches Quintett bei -42.8 ppm. Diese beiden Produkte sind wahrscheinlich durch Dimerisierung und anschließenden Zerfall aus dem Aminoboran H(DIPP)N=BH_2 entstanden. Die BH_4^- -Ionen bilden sich durch Reaktion von freigesetztem BH_3 mit Magnesiumhydrid-Spezies. Ein ähnlicher Mechanismus für die Bildung der BH_4^- -Ionen wurde bereits in Kapitel 7.3.3, bei der durch Magnesium-Verbindungen katalysierten Bildung des Bis(amino)borans HB[NH(DIPP)]_2 postuliert.

Alle Versuche bei **PYR**- $\text{Mg}_2[(\text{H})\text{NH(DIPP)BH}_3](\text{THF})$ auch im zweiten Amidoboran-Ion eine β -Wasserstoffeliminierung thermisch anzuregen und ein zweites Hydrid zu generieren blieben erfolglos. Beim Erhitzen einer Lösung der Verbindung in Benzol- d_6 konnte nach kurzer Zeit bei 60°C im ^1H NMR-Spektrum Wasserstoffentwicklung beobachtet werden (Signal bei 4.45 ppm). Der Wasserstoff stammt möglicherweise aus einer Deprotonierung des Bis(amino)borans durch Magnesiumhydrid-Komplexe. Da die Reaktion unsauber war, konnten keine Produkte isoliert werden. Es ist fraglich, ob durch den **PYR**-Liganden stabilisierte Magnesiumhydrid-Verbindungen bei erhöhten Temperaturen stabil sind. Von reinem MgH_2 ist bekannt, dass es schon bei Raumtemperatur quantitativ an Pyridine addiert werden kann.^[22-25]

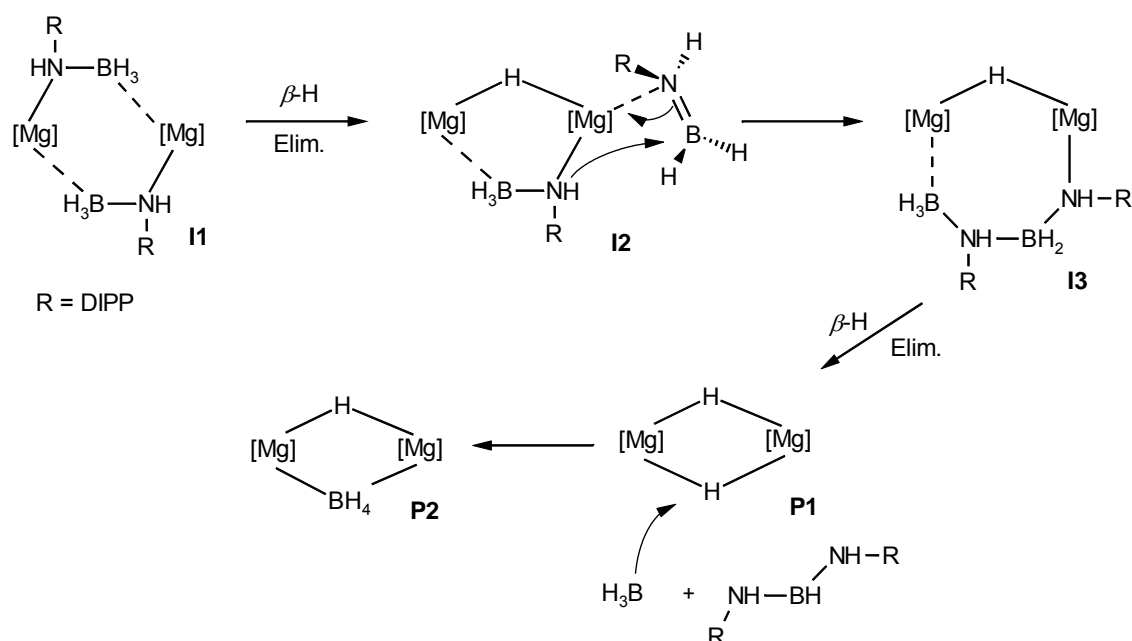
8.3.3 Thermischer Zerfall der dinuklearen, *N*-DIPP-substituierten Magnesiumamidoboran-Komplexe

Die thermischen Eigenschaften von **PYR**- $[\text{MgNH(DIPP)BH}_3]_2$ wurden untersucht. Um eine durch THF ausgelöste β -Wasserstoffeliminierung zu vermeiden, wurde in apolarer Lösung gearbeitet. Dabei wurden folgende Beobachtungen gemacht:

- 1) Im Gegensatz zur monometallischen Verbindung $(\text{DIPP-nacnac})\text{MgNH(DIPP)BH}_3$, die erst bei 110°C zerfällt, wurden hier deutlich niedrigere Zerfallstemperaturen beobachtet: **PYR**- $[\text{MgNH(DIPP)BH}_3]_2$ zerfiel schon bei Raumtemperatur. Dabei

konnte die Entstehung von Wasserstoff im ^1H NMR-Spektrum (Signal bei 4.45 ppm) beobachtet werden. Nach fünf Tagen war die Ausgangsverbindung vollständig umgesetzt.

- 2) In den NMR-Spektren war die Bildung mehrerer Produkte, darunter das Bis(amino)boran $\text{HB}[\text{NH}(\text{DIPP})]_2$ und BH_4^- -Ionen erkennbar. Von den Produkten konnte jedoch keines isoliert werden.

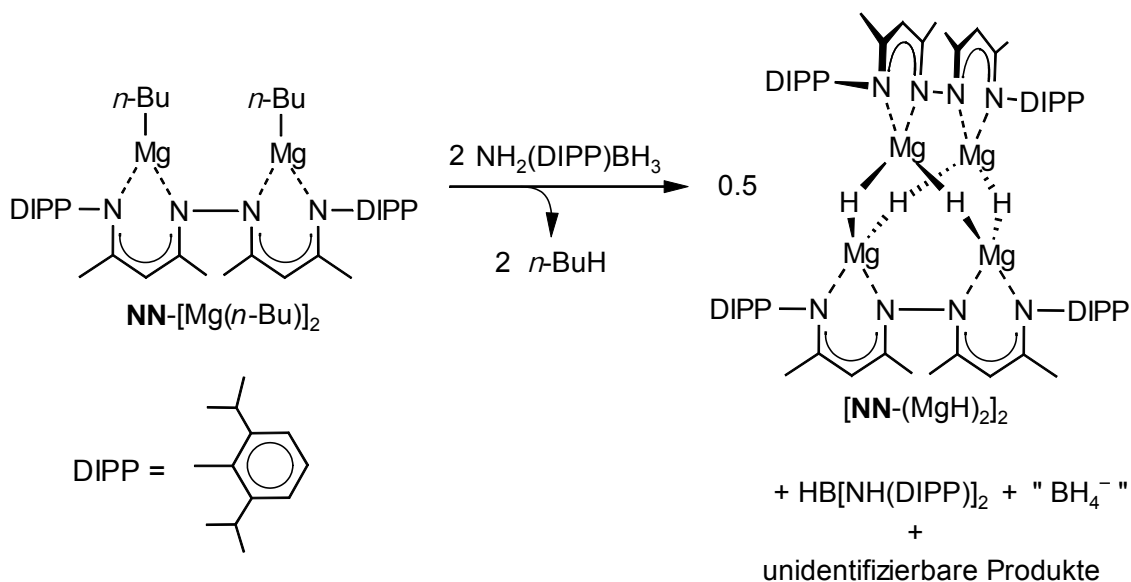


Schema 8-5: Möglicher thermischer Zerfall von dinuklearen Amidoboran-Komplexen (R = DIPP).

Die Bildung der BH_4^- -Ionen deutet daraufhin, dass Magnesiumhydrid-Spezies als Zwischenprodukte auftreten. Ein möglicher Mechanismus für diesen thermischen Zerfall ist in Schema 8-5 skizziert und dem BNBC-Weg (Schema 8-1) sehr ähnlich: Die Reaktion beginnt mit einer β -Wasserstoffeliminierung. Im Gegensatz zum THF-induzierten Mechanismus (Schema 8-4) bleibt das Aminoboran jedoch am Magnesium-Ion koordiniert (**I2**). Das führt zu einem nukleophilen Angriff des Amidoboran-Ions an das $\text{H(R)N}=\text{BH}_2$ -Molekül wodurch das Intermediat **I3** entsteht. Bis hierhin ist der Mechanismus mit dem BNBC-Weg identisch. Im Unterschied zu diesem geht die entstandene $[\text{N(R)H}-\text{BH}_2-\text{N(R)H}-\text{BH}_3]$ -Kette nun aber erneut eine β -Wasserstoffeliminierung ein. Dabei bildet sich das dinukleare Magnesiumhydrid-Produkt **P1**. Die

$[N(R)H-BH-N(R)H-BH_3]$ -Kette ist, wie schon beschrieben, nicht stabil (Kapitel 7.3.3) und zerfällt zum Bis(amino)boran $HB[NH(DIPP)]_2$ und BH_3 . Letzteres bildet durch Reaktion mit den Magnesiumhydrid-Verbindungen die detektierten BH_4^- -Spezies (**P2**).

Der hier postulierte Zerfallsmechanismus wird dadurch belegt, dass eine dinukleare Magnesiumhydrid-Verbindung (**P1**) aus einem anderen Magnesiumamidoboran-Komplex hergestellt werden konnte. Die Verbindung entsteht bei der Reaktion von **NN**- $[Mg(n-Bu)]_2$ mit $NH_2(DIPP)BH_3$. Wie alle Synthesen der DIPP-substituierten Magnesiumamidoboran-Komplexe wurde auch diese bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Aus einem der Reaktionsansätze konnten einige gelbe, tetraedrische Kristalle isoliert werden. Bei diesen Kristallen handelte es sich um den Magnesiumhydrid-Komplex $[NN-(MgH)_2]_2$. Zusätzlich zu diesem Komplex konnten in der Reaktionslösung $HB[NH(DIPP)]_2$ und BH_4^- -Ionen nachgewiesen werden. Die Bildung von $[NN-(MgH)_2]_2$ ist in Schema 8-6 skizziert. Wahrscheinlich wird zuerst ein dinuklearer, DIPP-substituierter Magnesiumamidoboran-Komplex gebildet, der dann über den in Schema 8-5 gezeigten Weg zum Magnesiumhydrid zerfällt.



Schema 8-6: Bildung des Magnesiumhydrid-Komplexes $[NN-(MgH)_2]_2$

Die Synthese von $[NN-(MgH)_2]_2$ konnte nicht reproduziert werden. Die Ursache ist vermutlich die Weiterreaktion von $[NN-(MgH)_2]_2$ mit BH_3 . Die Verbindung konnte

jedoch über einen alternativen Syntheseweg dargestellt werden. Dieser ist zusammen mit einer eingehenden, strukturellen Analyse der Verbindung sowohl im Festkörper, als auch in Lösung in Kapitel 9.2 gezeigt.

8.4 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Dinukleare, *N*-*i*-Pr- und *N*-DIPP-substituierte Magnesiumamidoboran-Komplexe konnten aus entsprechenden *n*-Butylmagnesium-Vorstufen durch Reaktion mit Ammoniaboranen hergestellt werden. Der Zerfall dieser dinuklearen Komplexe wurde untersucht. Dabei konnten folgende Beobachtungen gemacht werden:

- i) Der thermische Zerfall der dinuklearen Komplexe erfolgt bei niedrigeren Temperaturen als bei ihren monometallischen Analoga.
- ii) Die Nuklearität von Metallamidoboran-Komplexen hat nicht nur Auswirkungen auf die Zerfallstemperaturen, sondern auch auf den eingeschlagenen Zerfallsweg: Die erzwungene Dinuklearität führt beim thermischen Zerfall der *i*-Pr-substituierten Amidoboran-Komplexe ausschließlich zu Produkten mit $[N(R)-BH-N(R)-BH_3]^{2-}$ -Kette. Das steht im Gegensatz zum Zerfall der Verbindung $[(DIPP-nacnac)Mg-NH(i-Pr)BH_3]_2$, bei der die Bildung einer Magnesiumhydrid-Verbindung beobachtet wird. Die hier erhaltenen Ergebnisse deuten darauf hin, dass beim Zerfall der Verbindungen $(DIPP-nacnac)MNH(DIPP)BH_3(THF)$ ($M = Mg$ oder Ca) und $[(DIPP-nacnac)MgNH(i-Pr)BH_3]_2$ besondere Bedingungen vorliegen. Die Systeme sind anscheinend sterisch so gut abgeschirmt, dass sie über monomere Intermediate zerfallen.
- iii) Sterische Faktoren können die β -Wasserstoffeliminierung in Metallamidoboran-Komplexen begünstigen. Zwei Produkte einer β -Wasserstoffeliminierung konnten kristallin erhalten und strukturell charakterisiert werden. Die erste Verbindung **PYR**- $Mg_2[(H)NH(DIPP)BH_3](THF)$ ist ein Modell für das Intermediat **I2** im postulierten Zerfallsmechanismus von Metallamidoboran-Komplexen (Schema 8-1) und belegt die Gültigkeit dieses Mechanismus erneut experimentell. Die zweite

Verbindung ist der Komplex $[\text{NN}-(\text{MgH})_2]_2$. Die Verbindung ist das Endprodukt, welches nach zweifacher β -Wasserstoffeliminierung entsteht.

- iv) Als Produkte des thermischen Zerfalls der dinuklearen N-DIPP-substituierten Verbindungen konnten $\text{HB}[\text{NH}(\text{DIPP})]_2$, BH_4^- -Ionen und dinukleare Magnesiumhydrid-Komplexe nachgewiesen werden. Für die Bildung der beobachteten Produkte wurde ein Mechanismus postuliert, der dem BBN-Weg sehr ähnlich ist.

Die dinuklearen Systeme sind bessere Modelle für die Alkali- und Erdalkalimetallamidoboran-Verbindungen $[\text{M}(\text{NH}_2\text{BH}_3)]_\infty$ bzw. $[\text{M}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2]_\infty$, als die durch den DIPP-nacnac-Liganden stabilisierten Komplexe, da sie die dicht gepackte, multinukleare Situation im Festkörper besser simulieren können. Sie zerfallen bevorzugt über den BBN-Weg, in dem eine β -Wasserstoffeliminierung und ein nukleophiler Angriff des Amidoboran-Ions auf ein Aminoboran $\text{H}(\text{R})\text{N}=\text{BH}_2$ die entscheidenden Schritte sind. Dies ist im Einklang mit vor kurzem erschienenen, experimentellen Studien zum Mechanismus der Wasserstofffreisetzung aus Alkalimetallamidoboran-Verbindungen im Festkörper.^[14] Sie belegen, dass ein Metall-Ion-vermittelter Hydrid-Transfer stattfindet und das dehydrogenierte Produkt BH - und BH_3 -Gruppen enthält. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass die Amidoboran-Verbindungen $[\text{M}(\text{NH}_2\text{BH}_3)]_\infty$ und $[\text{M}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2]_\infty$ im Festkörper über den hier vorgestellten BBN-Weg zerfallen.

8.5 Experimenteller Teil

Die folgenden Ausgangsmaterialien wurden nach den entsprechenden Literaturvorschriften hergestellt: **META**- H_2 , **PYR**- $[\text{Mg}(n\text{-Bu})]_2$, **NN**- $[\text{Mg}(n\text{-Bu})]_2$,^[15] $\text{NH}_2(\text{DIPP})\text{-BH}_3$ und $\text{NH}_2(i\text{-Pr})\text{BH}_3$ (Kapitel 5.6).

PYR- $[\text{MgNH}(i\text{-Pr})\text{BH}_3]_2$: Eine Lösung von **PYR**- $[\text{Mg}(n\text{-Bu})]_2$ (180 mg, 0.239 mmol) und $\text{NH}_2(i\text{-Pr})\text{BH}_3$ (35 mg, 0.479 mmol) in 4.0 mL Benzol wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf ein Volumen von etwa 1 mL eingengt und langsam auf 8 °C gekühlt. Das gewünschte Produkt fiel dabei in gelben Blöcken aus der Lösung aus. Ausbeute: 169 mg, 0.216 mmol, 90 %. Elementar-

analyse (%) berechnet für $C_{45}H_{73}B_2Mg_2N_7$ ($M = 782.34$): C 69.09, H 9.41; gefunden C 68.63, H 9.80. $^1H\{^{11}B\}$ NMR (500 MHz, [Benzol- d_6], 20 °C): $\delta = 0.51$, (br, 2H, *i*-Pr NH), 1.04 (d, $^3J(H,H) = 6.9$ Hz, 6H, *i*-Pr), 1.09 (d, $^3J(H,H) = 6.9$ Hz, 6H, *i*-Pr), 1.11 (d, $^3J(H,H) = 6.4$ Hz, 6H, *i*-Pr NH), 1.12 (d, $^3J(H,H) = 6.4$ Hz, 6H, *i*-Pr NH), 1.28 (d, $^3J(H,H) = 6.9$ Hz, 6H, *i*-Pr), 1.41 (d, $^3J(H,H) = 6.9$ Hz, 6H, *i*-Pr), 1.46 (br, 6H, BH_3), 1.59 (s, 6H, Me Rückgrat), 2.13 (s, 6H, Me Rückgrat), 3.12 (sept, $^3J(H,H) = 6.9$ Hz, 2H, *i*-Pr), 3.17 (sept, $^3J(H,H) = 6.9$ Hz, 2H, *i*-Pr), 3.28 (sept, $^3J(H,H) = 6.9$ Hz, 2H, *i*-Pr NH), 4.88 (s, 2H, H Rückgrat), 6.20 (d, $^3J(H,H) = 8.1$ Hz, 2H, Aryl), 6.99 (t, $^3J(H,H) = 8.1$ Hz, 1H, Aryl), 7.02 (dd, $^3J(H,H) = 7.5$ Hz, $^4J(H,H) = 1.6$ Hz, 2H, Aryl), 7.14 (dd, $^3J(H,H) = 7.5$ Hz, $^4J(H,H) = 1.6$ Hz, 2H, Aryl); ^{11}B NMR (160 MHz, [Benzol- d_6], 20 °C): $\delta = -23.6$ (q, br); ^{13}C NMR (75 MHz, [Benzol- d_6], 20 °C): $\delta = 22.7$ (Me Rückgrat), 23.0 (Me Rückgrat), 24.6 (*i*-Pr), 24.9 (*i*-Pr NH), 25.0 (*i*-Pr NH), 25.2 (*i*-Pr), 25.3 (*i*-Pr), 25.4 (*i*-Pr), 28.6 (*i*-Pr), 28.9 (*i*-Pr), 49.1 (*i*-Pr NH), 102.4 (Rückgrat), 107.7 (Aryl), 124.1 (Aryl), 125.0 (Aryl), 126.3 (Aryl), 139.4 (Aryl), 140.8 (Aryl), 142.3 (Aryl), 145.3 (Aryl), 161.4 (Rückgrat), 161.9 (Rückgrat), 172.2 (Aryl).

NN-[MgNH(*i*-Pr)BH $_3$] $_2$: Eine Lösung von NN-[Mg(*n*-Bu)] $_2$ (460 mg, 0.681 mmol) und NH $_2$ (*i*-Pr)BH $_3$ (100 mg, 1.371 mmol) in 12.0 mL Benzol wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die Lösung auf ein Volumen von etwa 4 mL eingeeengt und dann langsam auf 8 °C gekühlt. Dabei fielen gelbe Blöcke von NN-[MgNH(*i*-Pr)BH $_3$] $_2$ aus der Lösung aus. Ausbeute: 313 mg, 0.444 mmol, 65 %. Die für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle wurden durch langsames Abkühlen einer konzentrierten Lösung von NN-[MgNH(*i*-Pr)BH $_3$] $_2$ in Benzol, mit kleinen Mengen von THF, auf 8 °C erhalten. Bei den Kristallen handelte es sich um das mono-THF-Addukt der Verbindung NN-[MgNH(*i*-Pr)BH $_3$] $_2$ (THF). Elementaranalyse (%) berechnet für $C_{40}H_{70}B_2Mg_2N_6$ ($M = 705.26$): C 68.12, H 10.00; gefunden C 67.68, H 10.10. $^1H\{^{11}B\}$ NMR (500 MHz, [THF- d_8], 20 °C): $\delta = -0.17$, (br, 2H, *i*-Pr NH), 0.49 (d, $^3J(H,H) = 6.3$ Hz, 6H, *i*-Pr NH), 0.73 (d, $^3J(H,H) = 6.3$ Hz, 6H, *i*-Pr NH), 1.07 (d, $^3J(H,H) = 6.8$ Hz, 6H, *i*-Pr), 1.18 (d, $^3J(H,H) = 6.8$ Hz, 6H, *i*-Pr), 1.20 (d, $^3J(H,H) = 6.8$ Hz, 6H, *i*-Pr), 1.23 (d, $^3J(H,H) = 6.8$ Hz, 6H, *i*-Pr), 1.67 (s, 6H, Me Rückgrat), 1.89 (br, 6H, BH_3), 1.93 (s, 6H, Me Rückgrat), 2.34 (sept, $^3J(H,H) = 6.3$ Hz, 1H, *i*-Pr NH), 2.37 (sept, $^3J(H,H) = 6.3$ Hz, 1H, *i*-Pr NH), 3.22 (sept, $^3J(H,H) = 6.8$ Hz, 2H, *i*-Pr), 3.25 (sept, $^3J(H,H) = 6.8$ Hz, 2H, *i*-Pr), 4.57 (s, 2H, H Rückgrat), 7.00-7.12 (m, 6H, Aryl).

^{11}B NMR (160 MHz, $[\text{THF-}d_8]$, 20 °C): $\delta = -21.6$ (q, br, BH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $[\text{THF-}d_8]$, 20 °C): $\delta = 22.3$ (Me Rückgrat), 24.33 (*i*-Pr NH), 25.02 (Me Rückgrat), 25.2 (*i*-Pr), 25.7 (*i*-Pr), 25.8 (*i*-Pr), 25.9 (*i*-Pr), 26.5 (*i*-Pr NH), 28.8 (*i*-Pr), 28.9 (*i*-Pr), 50.5 (*i*-Pr NH), 92.3 (Rückgrat), 124.9 (Aryl), 124.9 (Aryl), 125.8 (Aryl), 143.9 (Aryl), 144.2 (Aryl), 148.1 (Aryl), 167.2 (Rückgrat).

META-[Mg(*n*-Bu)]₂: Der Ligand **META-H₂** (1.00 g, 1.69 mmol) wurde in 15 mL Toluol gelöst, die Lösung auf -80 °C gekühlt und langsam 3.38 mL (3.38 mmol) einer 1 M (*n*-Bu)₂Mg-Lösung in Heptan zugetropft. Nachdem die Zugabe beendet war, wurde die Lösung, während sie sich auf Raumtemperatur erwärmen konnte, gerührt. Anschließend wurde das Toluol abgezogen und der Rückstand in 20 mL Hexan aufgenommen. Das Abkühlen dieser Lösung auf -27 °C ergab kristallines **META-[Mg(*n*-Bu)]₂**. Ausbeute: 0.45 g, 0.60 mmol, 35 %. Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{48}\text{H}_{70}\text{Mg}_2\text{N}_4$ ($M = 751.71$): C 76.69, H 9.39; gefunden C 76.08, H 9.13. ^1H NMR (500 MHz, $[\text{THF-}d_8]$, 20 °C): $\delta = -0.88$ (m, 4H, CH_2 *n*-Bu), 0.55 (t, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7.1$ Hz 6H, CH_3 *n*-Bu), 0.82 (m, 4H, CH_2 *n*-Bu), 1.01 (m, 2H, CH_2 *n*-Bu), 1.17 (d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6.8$ Hz, 24H, *i*-Pr), 1.51 (m, 2H, CH_2 *n*-Bu), 1.64 (s, 6H, Me Rückgrat), 1.89 (s, 6H, Me Rückgrat), 3.12 (sept, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6.8$ Hz, 4H, *i*-Pr), 4.75 (s, 2H, H Rückgrat), 6.41 (m, 1H, Aryl), 6.57 (m, 2H, Aryl), 7.09 – 7.16 (m, 6H, Aryl). ^{13}C NMR (75 MHz, $[\text{Benzol-}d_6]$, 20 °C): 6.8 (*n*-Bu), 14.6 (*n*-Bu), 23.7 (Me Rückgrat), 24.2 (Me Rückgrat), 24.5 (*i*-Pr), 28.8 (*i*-Pr), 32.4 (*n*-Bu), 33.2 (*n*-Bu), 95.6 (Rückgrat), 120.0 (Aryl), 121.5 (Aryl), 124.1 (Aryl), 125.4 (Aryl), 129.7 (Aryl), 142.9 (Aryl), 146.7 (Aryl), 152.7 (Aryl), 166.4 (Rückgrat), 168.5 (Rückgrat).

META-[MgNH(*i*-Pr)BH₃]₂: Der Komplex **META-[Mg(*n*-Bu)]₂** (60 mg, 0.088 mmol) und $\text{NH}_2(\textit{i}\text{-Pr})\text{BH}_3$ (12 mg 0.164 mmol) wurden in 0.6 mL Benzol gelöst und die Verbindung **META-[MgNH(*i*-Pr)BH₃]₂** *in situ* durch NMR-Spektroskopie charakterisiert. $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (500 MHz, $[\text{THF-}d_8]$, 20 °C): $\delta = -0.53$ (m, br, 2H, NH), 0.69 (d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 5.6$ Hz, 12H, NH *i*-Pr), 1.15 (d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6.6$ Hz, 12H, *i*-Pr), 1.23 (d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6.6$ Hz, 12H, *i*-Pr), 1.32 (br, 6H, BH_3), 1.689 (s, 6H, Me Rückgrat), 1.85 (s, 6H, Me Rückgrat), 2.17 (sept, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 5.6$ Hz, 1H, NH *i*-Pr), 2.18 (sept, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 5.6$ Hz, 1H, NH *i*-Pr), 3.20 (sept, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 6.6$ Hz, 2H, *i*-Pr), 3.13 (br, 2H, NH), 4.78 (s, 2H, H Rückgrat), 6.61 (m, 3H, Aryl), 7.04-7.14 (m, 7H, Aryl). ^{11}B NMR (160 MHz,

[THF- d_8], 20 °C): $\delta = -21.3$ (q, $^1J(\text{B},\text{H}) = 87.1$ Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, [THF- d_8], 20 °C): 14.1 (Me Rückgrat), 24.7 (*i*-Pr), 25.1 (NH *i*-Pr), 25.9 (Me Rückgrat), 28.5 (*i*-Pr), 49.3 (NH *i*-Pr), 95.3 (Rückgrat), 121.1 (Aryl), 123.1 (Aryl), 124.2 (Aryl), 125.4 (Aryl), 128.7 (Aryl), 142.9 (Aryl), 147.3 (Aryl), 152.8 (Aryl), 167.2 (Rückgrat), 169.0 (Rückgrat).

Generelle Prozedur zur Untersuchung des thermischen Zerfalls von binuklearen Magnesiumamidoboran-Komplexen: Der entsprechende Amidoboran-Komplex (30–40 mg) wurde in einem J. Young-NMR-Röhrchen in 0.5 mL Benzol- d_6 gelöst. Die Probe wurde stufenweise aufgeheizt und der Fortschritt des Zerfalls in regelmäßigen Abständen durch die Messung von NMR-Spektren überprüft. Zur Synthese der Zerfallsprodukte wurden größere Röhrchen mit Teflonverschluss verwendet.

Zerfall von $\text{PYR}[\text{MgNH}(i\text{-Pr})\text{BH}_3]_2$ und Isolierung von $\text{PYR-Mg}_2[\text{N}(i\text{-Pr})\text{-BH-N}(i\text{-Pr})\text{-BH}_3]$: Eine Lösung von $\text{PYR}[\text{MgNH}(i\text{-Pr})\text{BH}_3]_2$ (220 mg, 0.281 mmol) in 4.0 mL Benzol wurde für drei Tage auf 90 °C erhitzt. Dann wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in 8 mL Hexan gelöst. Beim Stehenlassen dieser Lösung bei Raumtemperatur fiel ein gelbes Pulver von $\text{PYR-Mg}_2[\text{N}(i\text{-Pr})\text{-BH-N}(i\text{-Pr})\text{-BH}_3]$ aus der Lösung aus. Die für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle konnten durch langsames Abkühlen einer konzentrierten Hexanlösung auf –27 °C erhalten werden. Ausbeute: 113 mg, 0.145 mmol, 52 %. Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{45}\text{H}_{69}\text{B}_2\text{Mg}_2\text{N}_7$ ($M = 778.31$): C 69.44, H 8.94; gefunden C 68.78, H 8.99. $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (500 MHz, [Benzol- d_6], 20 °C): $\delta = 0.31$ (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.5$ Hz, 6H, *i*-Pr NH), 1.02 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.7$ Hz, 6H, *i*-Pr NH), 1.17 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.8$ Hz, 6H, *i*-Pr), 1.37 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.8$ Hz, 6H, *i*-Pr), 1.41 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.2$ Hz, 6H, *i*-Pr), 1.48 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.7$ Hz, 6H, *i*-Pr), 1.56 (s, 6H, Me Rückgrat), 1.97 (s, 6H, Me Rückgrat), 2.00 (br, 3H, BH_3), 3.13 (sept, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.5$ Hz, 1H, *i*-Pr NH), 3.14 (sept, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.7$ Hz, 2H, *i*-Pr), 3.23 (sept, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.8$ Hz, 2H, *i*-Pr), 3.72 (sept, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.2$ Hz, 1H, *i*-Pr NH), 4.86 (s, 2H, H Rückgrat), 4.93 (br, 1H, BH), 6.10 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.0$ Hz, 2H, Aryl), 6.98 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.0$ Hz, 1H, Aryl), 7.05–7.10 (m, 6H, Aryl); ^{11}B NMR (160 MHz, [Benzol- d_6], 20 °C): $\delta = -20.91$ (q (br), BH_3), 36.00 (br, BH); ^{13}C NMR (75 MHz, [Benzol- d_6], 20 °C): $\delta = 23.8$ (Me Rückgrat), 25.0 (*i*-Pr), 25.0 (*i*-Pr NH), 25.0 (*i*-Pr), 25.3 (*i*-Pr), 25.4 (*i*-Pr), 26.1 (Me Rückgrat), 28.9 (*i*-Pr), 29.3 (*i*-Pr), 29.6 (*i*-Pr NH), 50.9 (*i*-Pr NH), 53.4

(*i*-Pr NH), 100.5 (Rückgrat), 108.5 (Aryl), 124.5 (Aryl), 125.4 (Aryl), 126.5 (Aryl), 140.4 (Aryl), 141.6 (Aryl), 142.7 (Aryl), 147.3 (Aryl), 161.4 (Rückgrat), 162.1 (Rückgrat), 173.5 (Aryl).

Zerfall von NN-[MgNH(*i*-Pr)BH₃]₂ und Isolation von NN-Mg₂[N(*i*-Pr)-BH-N(*i*-Pr)-BH₃]: Eine Lösung von NN-[MgNH(*i*-Pr)BH₃]₂ (100 mg, 0.142 mmol) in 3.0 mL Benzol wurde für 18 Stunden auf 60 °C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und 0.6 mL Hexan zum Rückstand gegeben. Durch Abkühlen dieser Lösung auf –27 °C konnte ein gelbes Pulver von NN-Mg₂[N(*i*-Pr)-BH-N(*i*-Pr)-BH₃] erhalten werden. Ausbeute: 44 mg, 0.063 mmol, 44 %. Elementaranalyse (%) berechnet für C₄₀H₆₆B₂Mg₂N₆ (*M* = 701.22): C 68.51, H 9.49; gefunden C 68.01, H 9.34. Die Kristalle für die Einkristallanalyse konnten durch langsames Abkühlen einer konzentrierten Hexan/THF-Lösung auf –27 °C erhalten werden. In Anwesenheit von THF wurden Kristalle von NN-Mg₂[N(*i*-Pr)-BH-N(*i*-Pr)-BH₃](THF) erhalten.

¹H{¹¹B} NMR (500 MHz, [Benzol-*d*₆], 20 °C): δ = 0.70 (d, ³J(H,H) = 6.5 Hz, 3H, *i*-Pr NH), 0.84 (d, ³J(H,H) = 6.5 Hz, 3H, *i*-Pr NH), 0.96 (d, ³J(H,H) = 6.5 Hz, 3H, *i*-Pr NH), 1.12 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 3H, *i*-Pr), 1.17-1.21 (m, 15H, *i*-Pr und *i*-Pr NH), 1.28 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 3H, *i*-Pr), 1.32 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 3H, *i*-Pr), 1.34 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 3H, *i*-Pr), 1.67 (s, 3H, Me Rückgrat), 1.70 (s, 3H, Me Rückgrat), 1.83 (s, 6H, Me Rückgrat), 2.13 (br, 3H, BH₃), 3.13 (sept, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 1H, *i*-Pr), 3.25 (sept, ³J(H,H) = 6.5 Hz, 1H, *i*-Pr NH), 3.30 (sept, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 1H, *i*-Pr), 3.35 (sept, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 1H, *i*-Pr), 3.36 (sept, (H,H) = 6.8 Hz, 1H, *i*-Pr), 3.42 (sept, ³J(H,H) = 6.5 Hz, 1H, *i*-Pr NH), 4.61 (s, 1H, H Rückgrat), 4.64 (s, 1H, H Rückgrat), 5.12 (br, 1H, BH), 7.04-7.13 (m, 6H, Aryl); ¹¹B NMR (160 MHz, [Benzol-*d*₆], 20 °C): δ = –21.12 (q, ¹J(B,H) = 79.5 Hz, BH₃), 39.20 (br, BH); ¹³C NMR (75 MHz, [Benzol-*d*₆], 20 °C): δ = 20.6 (Me Rückgrat), 21.0 (Me Rückgrat), 23.5 (*i*-Pr NH), 23.9 (*i*-Pr NH), 24.1 (Me Rückgrat), 24.1 (Me Rückgrat), 24.4 (*i*-Pr), 24.4 (*i*-Pr), 25.1 (*i*-Pr), 25.2 (*i*-Pr), 25.4 (*i*-Pr), 26.3 (*i*-Pr), 28.5 (*i*-Pr NH), 28.7 (*i*-Pr), 28.8 (*i*-Pr), 29.0 (*i*-Pr), 29.4 (*i*-Pr), 31.5 (*i*-Pr NH), 50.5 (*i*-Pr NH), 53.4 (*i*-Pr NH), 91.5 (Rückgrat), 92.6 (Rückgrat), 124.4 (Aryl), 124.7 (Aryl), 124.7 (Aryl), 124.7 (Aryl), 126.0 (Aryl), 126.1 (Aryl), 142.8 (Aryl), 143.0 (Aryl), 143.4 (Aryl), 143.7 (Aryl), 145.1 (Aryl), 145.9 (Aryl), 166.4 (Rückgrat), 167.0 (Rückgrat), 167.8 (Rückgrat), 169.4 (Rückgrat).

Zerfall von META-[MgNH(*i*-Pr)BH₃]₂ mit Isolation von META-Mg₃[N(*i*-Pr)-BH-N(*i*-Pr)-BH₃]₂ und [META-Mg]₂: Eine Lösung, bestehend aus META-[Mg(*n*-Bu)]₂ (60 mg, 0.088 mmol) und NH₂(*i*-Pr)BH₃ (12 mg 0.164 mmol), wurde im J. Young-NMR-Röhrchen in 0.6 mL Benzol gelöst und für 18 Stunden auf 90 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel vollständig eingeeengt und der Rückstand in 0.5 mL von einem 4/1 Hexan/Toluol-Gemisch aufgenommen. Eine fraktionierte Kristallisation aus dieser Lösung ergab beim Abkühlen auf –27 °C zuerst gelbe Blöcke von META-Mg₃[N(*i*-Pr)-BH-N(*i*-Pr)-BH₃]₂. Nach erneutem Einengen der Lösung auf ein Volumen von etwa 0.2 mL und dem Abkühlen auf –27 °C konnten gelbe Nadeln von [META-Mg]₂ erhalten werden. Ausbeute META-Mg₃[N(*i*-Pr)-BH-N(*i*-Pr)-BH₃]₂: 17 mg, 0.019 mmol, 42 %. Elementaranalyse (%) berechnet für C₅₀H₈₄B₄Mg₃N₈ (*M* = 913.41): C 65.75, H 9.27; gefunden C 65.30, H 9.15. ¹H{¹¹B} NMR (500 MHz, [Toluol-*d*₈], 20 °C): δ = 0.85-1.11 (m, br, 24H, *i*-Pr NH), 1.17 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 6H, *i*-Pr), 1.19 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 6H, *i*-Pr), 1.28-1.34 (m, br, 12H, *i*-Pr), 1.69 (s, 6H, Me Rückgrat), 1.84 (br, 6H, BH₃), 1.87 (s, 6H, Me Rückgrat), 3.09 (sept, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 2H, *i*-Pr), 3.23 (sept, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 2H, *i*-Pr), 3.34 (br, 2H, *i*-Pr NH), 3.44 (br, 2H, *i*-Pr NH), 4.93 (s, 2H, H Rückgrat), 5.24 (br, 2H, BH), 6.16 (d, ³J(H,H) = 7.4 Hz, 2H, Aryl), 6.97-7.13 (m, 7H, Aryl), 7.51 (s, 1H, Aryl). ¹¹B NMR (160 MHz, [Benzol-*d*₆], 20 °C): δ = –22.00 (br, 2B, BH₃), 39.44 (br, 2B, BH). ¹³C NMR (75 MHz, [Benzol-*d*₆], 20 °C): 24.0 (Me Rückgrat), 24.0 (*i*-Pr NH), 24.4 (*i*-Pr NH), 24.8 (Me Rückgrat), 24.8 (*i*-Pr), 24.9 (*i*-Pr), 25.1 (*i*-Pr), 25.6 (*i*-Pr), 27.8 (*i*-Pr NH), 28.7 (*i*-Pr), 29.3 (*i*-Pr), 29.5 (*i*-Pr NH), 48.2 (*i*-Pr NH), 53.7 (*i*-Pr NH), 97.2 (Rückgrat), 120.1 (Aryl), 121.3 (Aryl), 124.4 (Aryl), 124.5 (Aryl), 126.1 (Aryl), 131.2 (Aryl), 142.7 (Aryl), 142.9 (Aryl), 145.5 (Aryl), 152.9 (Aryl), 167.2 (Rückgrat), 170.5 (Rückgrat).

Ausbeute [META-Mg]₂: 8 mg, 0.013 mmol, 29 %. Elementaranalyse (%) berechnet für C₈₀H₁₀₄Mg₂N₈ (*M* = 613.17): C 78.35, H 8.55; gefunden C 78.20, H 8.43. ¹H{¹¹B} NMR (500 MHz, [Benzol-*d*₆], 20 °C): δ = 0.25 (d, ³J(H,H) = 6.7 Hz, 3H, *i*-Pr), 0.96 (d, ³J(H,H) = 6.7 Hz, 3H, *i*-Pr), 1.14 (d, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 3H, *i*-Pr), 1.26 (d, ³J(H,H) = 6.7 Hz, 3H, *i*-Pr), 1.27 (d, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 3H, *i*-Pr), 1.35 (d, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 3H, *i*-Pr), 1.38 (d, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 3H, *i*-Pr), 1.55 (d, ³J(H,H) = 6.7 Hz, 3H, *i*-Pr), 1.58 (s, 3H, Me Rückgrat), 1.70 (s, 3H, Me Rückgrat), 1.72 (s, 3H, Me Rückgrat), 1.85 (s, 3H,

Me Rückgrat), 2.49 (sept, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 1H, *i*-Pr), 3.33 (sept, $^3J(\text{H,H}) = 6.7$ Hz, 1H, *i*-Pr), 3.37 (sept, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 1H, *i*-Pr), 3.53 (sept, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 1H, *i*-Pr), 4.66 (s, 1H, H Rückgrat), 4.89 (s, 1H, H Rückgrat), 5.02 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.8$ Hz, 1H, Aryl), 6.02 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.8$ Hz, 1H, Aryl), 6.55 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, 1H, Aryl), 6.84 (t, $^4J(\text{H,H}) = 1.8$ Hz, 1H, Aryl), 7.02-7.30 (m, 6H, Aryl). ^{13}C NMR (75 MHz, [Benzol- d_6], 20 °C): 23.8 (Me Rückgrat), 24.0 (*i*-Pr), 24.5 (Me Rückgrat), 24.5 (*i*-Pr), 24.9 (Me Rückgrat), 25.3 (*i*-Pr), 25.6 (Me Rückgrat), 26.2 (*i*-Pr), 26.9 (*i*-Pr), 27.9 (*i*-Pr), 28.9 (*i*-Pr), 29.5 (*i*-Pr), 30.2 (*i*-Pr), 95.3 (Rückgrat), 102.7 (Rückgrat), 119.1 (Aryl), 120.1 (Aryl), 121.4 (Aryl), 123.8 (Aryl), 123.9 (Aryl), 124.3 (Aryl), 125.2 (Aryl), 125.5 (Aryl), 125.8 (Aryl), 129.4 (Aryl), 142.8 (Aryl), 142.9 (Aryl), 143.0 (Aryl), 143.2 (Aryl), 145.8 (Aryl), 147.4 (Aryl), 150.1 (Aryl), 151.4 (Aryl), 166.1 (Rückgrat), 168.6 (Rückgrat), 170.2 (Rückgrat), 170.4 (Rückgrat).

PYR-[MgNH(DIPP)BH₃]₂: 408 mg (0.54 mmol) **PYR**-[Mg(*n*-Bu)]₂ wurden in 10 mL Toluol gelöst und die Lösung im Isopropanol-/Trockeneisbad auf -78 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 2 mL einer Toluollösung von 207 mg (1.08 mmol) NH₂(DIPP)BH₃ langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt, wobei sie sich auf Raumtemperatur erwärmen konnte. Danach wurde die Lösung auf die Hälfte eingeeengt und langsam auf -27 °C abgekühlt. Dabei fielen gelbe Blöcke von **PYR**-[MgNH(DIPP)BH₃]₂ aus der Lösung aus. Ausbeute: 310 mg, 0.30 mmol, 56 %. Elementaranalyse (%) berechnet für C₆₃H₉₃B₂Mg₂N₇ (*M* = 1018.69): C 74.28, H 9.20; gefunden C 74.48, H 9.00. $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (500 MHz, [Toluol- d_8], -40 °C): δ = 0.19 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.3$ Hz, 6H, *i*-Pr), 0.62 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.2$ Hz, 6H, *i*-Pr), 0.86 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.5$ Hz, 6H, *i*-Pr), 0.95 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.3$ Hz, 6H, *i*-Pr), 1.19 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.0$ Hz, 6H, *i*-Pr), 1.25 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.5$ Hz, 6H, *i*-Pr), 1.42 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.2$ Hz, 6H, *i*-Pr), 1.44 (s, 6H, Me Rückgrat), 1.49 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.0$ Hz, 6H, *i*-Pr), 1.98 (s, 6H, Me Rückgrat), 2.28 (br, 6H, BH₃), 2.64 (sept, $^3J(\text{H,H}) = 6.2$ Hz, 2H, *i*-Pr), 2.81 (sept, $^3J(\text{H,H}) = 6.3$ Hz, 2H, *i*-Pr), 3.13 (br, 2H, NH), 3.17 (sept, $^3J(\text{H,H}) = 6.5$ Hz, 2H, *i*-Pr), 3.59 (sept, $^3J(\text{H,H}) = 6.0$ Hz, 2H, *i*-Pr), 4.79 (s, 2H, H Rückgrat e), 6.34 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, 2H, Aryl), 6.78 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.4$ Hz, 2H, Aryl), 6.94 (t, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, 1H, Aryl), 6.97-7.07 (m, 8H, Aryl), 7.12 (m, 2H, Aryl). ^{11}B NMR (160 MHz, [Toluol- d_8], 20 °C): δ = -18.0 (br). ^{13}C NMR (Daten ermittelt aus 2D-Spektren, 75 MHz, [Toluol- d_8], -40 °C): 23.2 (*i*-Pr), 24.6 (*i*-Pr), 24.6 (Me Rückgrat), 24.6 (*i*-Pr), 24.8 (*i*-Pr), 25.0 (*i*-Pr), 25.3 (*i*-Pr), 25.3

(Me Rückgrat), 25.9 (*i*-Pr), 27.3 (*i*-Pr), 27.4 (*i*-Pr), 28.3 (*i*-Pr), 28.4 (*i*-Pr), 29.1 (*i*-Pr), 100.0 (Rückgrat), 110.7 (Aryl), 122.9 (Aryl), 123.7 (Aryl), 124.1 (Aryl), 124.2 (Aryl), 125.2 (Aryl), 126.4 (Aryl), 138.4 (Aryl), 139.7 (Aryl), 140.9 (Aryl), 142.3 (Aryl), 142.3 (Aryl), 145.5 (Aryl), 145.6 (Aryl), 161.1 (Aryl), 162.5 (Rückgrat), 173.1 (Rückgrat).

PYR-Mg₂[(H)NH(DIPP)BH₃](THF)₃: 200 mg (0.2 mmol) **PYR**-[MgNH(DIPP)BH₃]₂ wurden in 3.5 mL THF gelöst und die Lösung wurde für drei Stunden stehen gelassen. Die ausgefallenen, gelben Blöcke von **PYR-Mg₂[(H)NH(DIPP)BH₃](THF)₃** wurden durch Zentrifugation abgetrennt, mit 2.0 mL Hexan gewaschen und getrocknet. Die Reaktionsmischung wurde komplett eingengt und der Rückstand ebenfalls mit 2.0 mL Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das gelbe zurückgebliebene Pulver war reines **PYR-Mg₂[(H)NH(DIPP)BH₃](THF)₃**. Kombinierte Ausbeute: 117 mg, 0.11 mmol, 57 %. Die Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Umkristallisation von **PYR**-[MgNH(DIPP)BH₃]₂ aus einem 5/1 Benzol/THF-Gemisch erhalten. Dabei handelte es sich um gelbe Blöcke der Verbindung **PYR-Mg₂[(H)NH(DIPP)BH₃](THF)**. Elementaranalyse (%) berechnet für C₆₃H₉₇BMg₂N₆O₃ (*M* = 1045.90): C 72.35, H 9.35; gefunden C 72.34, H 9.16. ¹H{¹¹B} NMR (500 MHz, [THF-*d*₈], 20 °C): δ = 1.06 (d, ³J(H,H) = 6.3 Hz, 12H, *i*-Pr NH), 1.08 (br, 12H, *i*-Pr), 1.11 (d, ³J(H,H) = 6.4 Hz, 12H, *i*-Pr), 1.58 (br, 3H, BH₃), 1.63 (s (br), 6H, Me Rückgrat), 1.78 (m, 12H, THF), 2.13 (s (br), 6H, Me Rückgrat), 2.61 (q (br), ³J(H,H) = 3.4 Hz, 1H, NH), 2.95 (sept, ³J(H,H) = 6.4 Hz, 2H, *i*-Pr NH), 3.09 (br, 4H, *i*-Pr), 3.21 (s, 1H, MgH), 3.62 (m, 12H, THF), 4.78 (s (br), 2H, H Rückgrat), 6.20 (br, 1H, Aryl), 6.59 (br, 2H, Aryl NH), 6.69 (d, ³J(H,H) = 6.7 Hz, 2H, Aryl NH), 7.00–7.12 (m, 7H, Aryl). ¹¹B NMR (160 MHz, [THF-*d*₈], 20 °C): δ = –18.1 (br). ¹³C NMR (Daten ermittelt aus 2D-Spektren, 75 MHz, [THF-*d*₈], 20 °C): 24.3 (Me Rückgrat), 25.1 (*i*-Pr), 25.2 (*i*-Pr), 25.2 (*i*-Pr NH), 25.5 (Me Rückgrat), 26.2 (THF), 29.2 (*i*-Pr), 29.7 (*i*-Pr NH), 68.2 (THF), 99.2 (Rückgrat), 120.0 (Aryl NH), 123.0 (Aryl NH), 124.2 (Aryl), 125.8 (Aryl), 139.2 (Aryl NH), 142.2 (Aryl), 146.2 (Aryl), 148.6 (Aryl NH), 160.5 (Aryl), 161.9 (Rückgrat), 172.1 (Rückgrat). Eines der ¹³C-Signale einer Pyridylen-CH-Gruppe wurde nicht aufgefunden. Die Verbindung ist in THF nur schlecht löslich und die betreffende Gruppe zeigt stark verbreiterte Signale im ¹H NMR und wahrscheinlich auch im ¹³C NMR-Spektrum. Das erschwert die Identifikation von Kreuzsignalen in den 2D-Spektren.

Kristallstrukturbestimmung von $\text{PYR}[\text{MgNH}(i\text{-Pr})\text{BH}_3]_2$: In der asymmetrischen Einheit befinden sich fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle. Insgesamt wurden zwei 861 \AA^3 große Löcher und vier 164 \AA^3 große Löcher homogen mit insgesamt 588 Elektronen aufgefüllt. Dies entspricht etwa acht Benzolmolekülen, die mit der SQUEEZE-Funktion entfernt wurden. Alle H-Atome, mit Ausnahme der NH- und BH-Wasserstoffatome, wurden auf berechnete, ideale Positionen gesetzt. Die NH- und BH-Wasserstoffatome konnten in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und isotrop verfeinert werden. Auf Grund der langen Achse und der zwei unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit wurde eine höhere Symmetrie vermutet, die jedoch nicht gefunden werden konnte.

Kristallstrukturbestimmung von $\text{NN}[\text{MgNH}(i\text{-Pr})\text{BH}_3]_2(\text{THF})$: Alle Wasserstoffatome, mit Ausnahme der BH- und NH-Wasserstoffatome, wurden auf idealisierte, gerechnete Positionen gesetzt. Die BH- und NH-Wasserstoffatome konnten in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und isotrop verfeinert werden. Die verbrückenden Amidoboran-Ionen zeigen Fehlordnung über zwei Positionen und konnten mit einem Fehlordnungsmodell verfeinert werden.

Kristallstrukturbestimmung von $\text{PYR-Mg}_2[\text{N}(i\text{-Pr})\text{-BH-N}(i\text{-Pr})\text{-BH}_3]$: Die Kristallstruktur konnte zwar gelöst, aber nicht zufriedenstellend verfeinert werden. Anzeichen einer Verzwillingung mit folgender Matrix wurden gefunden: $-1 \ 0 \ 0 \ 0 \ -1 \ 0 \ 1 \ 0 \ 1$. Die Verfeinerung mit dieser Zwillingskarte war zufriedenstellend und resultierte in einem BASF-Parameter von 0.46. Alle Wasserstoffatome, mit Ausnahme der BH-Wasserstoffatome wurden auf berechnete Positionen gesetzt. Die BH-Wasserstoffatome konnten in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und isotrop verfeinert werden.

Kristallstrukturbestimmung von $\text{NN-Mg}_2[\text{N}(i\text{-Pr})\text{-BH-N}(i\text{-Pr})\text{-BH}_3]$: Alle Wasserstoffatome konnten in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und isotrop verfeinert werden.

Kristallstrukturbestimmung von $\text{META-Mg}_3[\text{N}(i\text{-Pr})\text{-BH-N}(i\text{-Pr})\text{-BH}_3]_2$: In der asymmetrischen Einheit befanden sich fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle. Ein 194 \AA^3 großes Loch wurde homogen mit insgesamt 36 Elektronen aufgefüllt und durch die SQUEEZE-Funktion entfernt. Alle H-Atome, mit Ausnahme der BH-Wasserstoff-

atome, wurden auf berechnete, ideale Positionen gesetzt. Die BH-Wasserstoffatome konnten in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und isotrop verfeinert werden.

Kristallstrukturbestimmung von [META-Mg]₂: Drei Benzolmoleküle befanden sich in der asymmetrischen Einheit. Zwei der Moleküle ließen sich gut verfeinern, eines wurde mit der SQUEEZE-Funktion entfernt. Alle Wasserstoffatome wurden auf berechnete, idealisierte Positionen gesetzt.

Kristallstrukturbestimmung von PYR-[MgNH(DIPP)BH₃]₂: In der asymmetrischen Einheit waren 3.5 Moleküle Benzol vorhanden, die sich gut verfeinern ließen. Alle Wasserstoffatome, mit Ausnahme der Wasserstoffatome an den Benzolmolekülen, konnten in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und isotrop verfeinert werden. Die Wasserstoffatome am Benzol wurden auf berechnete, idealisierte Positionen gesetzt.

Kristallstrukturbestimmung von PYR-Mg₂[(H)NH(DIPP)BH₃](THF): In der asymmetrischen Einheit befanden sich fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle. Diese wurden mit der SQUEEZE-Funktion entfernt. Alle Wasserstoffatome, mit Ausnahme der NH- und BH-Wasserstoffatome und des Hydrid-Liganden, wurden auf berechnete Positionen gesetzt. Die NH- und BH-Wasserstoffatome und der Hydrid-Ligand konnten in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und isotrop verfeinert werden.

Die Kristallstrukturdaten der Verbindungen sind in Tabelle 8-7 angegeben.

Tabelle 8-7: Kristallstrukturdaten der Verbindungen.

Verbindung	PYR- [MgN(<i>i</i> -Pr)BH ₃] ₂	NN- [MgN(<i>i</i> -Pr)BH ₃] ₂ (THF)	PYR-Mg₂ [N(<i>i</i> -Pr)–BH–N(<i>i</i> -Pr)–BH ₃]
Formel	C ₉₀ H ₁₄₆ B ₄ Mg ₄ N ₁₄	C ₅₆ H ₉₀ B ₂ Mg ₂ N ₆ O	C ₄₅ H ₆₉ B ₂ Mg ₂ N ₇
<i>M</i>	1564.69	933.58	778.31
Größe (mm ³)	0.3 x 0.3 x 0.1	0.40 x 0.30 x 0.20	0.5 x 0.4 x 0.3
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	17.4274(5)	19.9433(11)	18.7630(13)
<i>b</i> (Å)	16.7718(5)	12.9151(7)	9.0336(7)
<i>c</i> (Å)	38.4813(12)	23.3125(12)	28.330(2)
α	90	90	90
β	100.169(2)	108.210(3)	109.280(4)
γ	90	90	90
<i>V</i> (Å ³)	11071.0(6)	5703.9(5)	4532.6(6)
<i>Z</i>	4	4	4
ρ (g.cm ⁻³)	0.939 ^a	1.087	1.141
μ (MoK α) (mm ⁻¹)	0.075	0.084	0.092
<i>T</i> (°C)	–150	–150	–170
θ (max)	24.8	26.4	28.3
Refl. total, unabhängig	168949, 18921	63357, 11470	37197, 10824
<i>R</i> _{int}	0.162	0.037	0.036
Gef. Refl. (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	9043	8841	9022
Parameter	1105	711	538
<i>R</i> ₁	0.0769	0.0388	0.0566
<i>wR</i> ₂	0.2155	0.1046	0.1692
GOF	0.98	1.03	1.10
min/max Rest e-Dichte (e.Å ⁻³)	–0.27/0.28	–0.21/0.28	–0.47/0.41

^a Die berechnete Dichte ist zu niedrig durch kokristallisiertes Lösungsmittel, welches mit der SQUEEZE-Funktion in PLATON^[26] entfernt wurde.

Tabelle 8-7: Kristallstrukturdaten der Verbindungen.

Verbindung	NN -Mg ₂ [(N(<i>i</i> -Pr)–BH–N(<i>i</i> -Pr)–BH ₃)(THF)]	META -Mg ₃ [N(<i>i</i> -Pr)–BH–N(<i>i</i> -Pr)–BH ₃] ₂	[META -Mg] ₂
Formel	C ₄₄ H ₇₄ B ₂ Mg ₂ N ₆ O	C ₅₂ H ₈₈ B ₄ Mg ₃ N ₈	C ₈₀ H ₁₀₄ Mg ₂ N ₈ , 2(C ₆ H ₆)
<i>M</i>	773.33	941.47	1382.55
Größe (mm ³)	0.4 x 0.3 x 0.2	0.3 x 0.4 x 0.5	0.2 x 0.3 x 0.4
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> (Å)	9.9442(4)	10.9417(12)	19.0122(13)
<i>b</i> (Å)	15.4142(7)	16.6877(18)	22.8562(15)
<i>c</i> (Å)	17.1666(8)	17.8037(19)	20.8328(14)
α	114.363(2)	93.865(7)	90
β	101.950(2)	106.518(7)	110.058(2)
γ	92.813(2)	103.888(7)	90
<i>V</i> (Å ³)	2318.21(18)	2993.2(6)	8503.7(10)
<i>Z</i>	2	2	4
ρ (g.cm ⁻³)	1.108	1.045	1.080
μ (MoK α) (mm ⁻¹)	0.090	0.089	0.076
<i>T</i> (°C)	–170	–130	–170
θ (max)	32.5	26.1	24.8
Refl. total, unabhängig	47832, 16316	49723, 11850	53133, 4249
<i>R</i> _{int}	0.026	0.123	0.056
Gef. Refl. (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	10956	6583	8481
Parameter	792	656	943
<i>R</i> ₁	0.0430	0.0778	0.0476
<i>wR</i> ₂	0.1244	0.2166	0.1288
GOF	1.03	0.95	0.96
min/max Rest e-Dichte (e.Å ⁻³)	–0.24/0.49	–0.50/0.60	–0.29/0.25

Tabelle 8-7: Kristallstrukturdaten der Verbindungen.

Verbindung	PYR- [MgN(DIPP)BH ₃] ₂	PYR-Mg₂[(H)NH (DIPP)BH ₃](THF)
Formel	C ₆₃ H ₉₃ B ₂ Mg ₂ N ₇ , 3.5(C ₆ H ₆)	C ₅₅ H ₈₁ BMg ₂ N ₆ O
<i>M</i>	1292.06	901.69
Größe (mm ³)	0.3 x 0.4 x 0.5	0.2 x 0.3 x 0.5
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> (Å)	14.5633(10)	13.4280(7)
<i>b</i> (Å)	15.0972(10)	20.4076(10)
<i>c</i> (Å)	20.1383(12)	21.3571(10)
α	88.321(2)	90
β	71.161(2)	90
γ	68.872(2)	90
<i>V</i> (Å ³)	3889.8(4)	5852.6(5)
<i>Z</i>	2	4
ρ (g.cm ⁻³)	1.103	1.023
μ (MoK α) (mm ⁻¹)	0.078	0.080
<i>T</i> (°C)	−170	−156
θ (max)	26.4	26.5
Refl. total, unabhängig	53697, 15620	20850, 10889
<i>R</i> _{int}	0.029	0.038
Gef. Refl. (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	12390	9207
Parameter	1228	621
<i>R</i> ₁	0.0401	0.0480
<i>wR</i> ₂	0.1043	0.1260
GOF	1.03	1.06
min/max Rest e-Dichte (e.Å ⁻³)	−0.30/0.44	−0.24/0.61

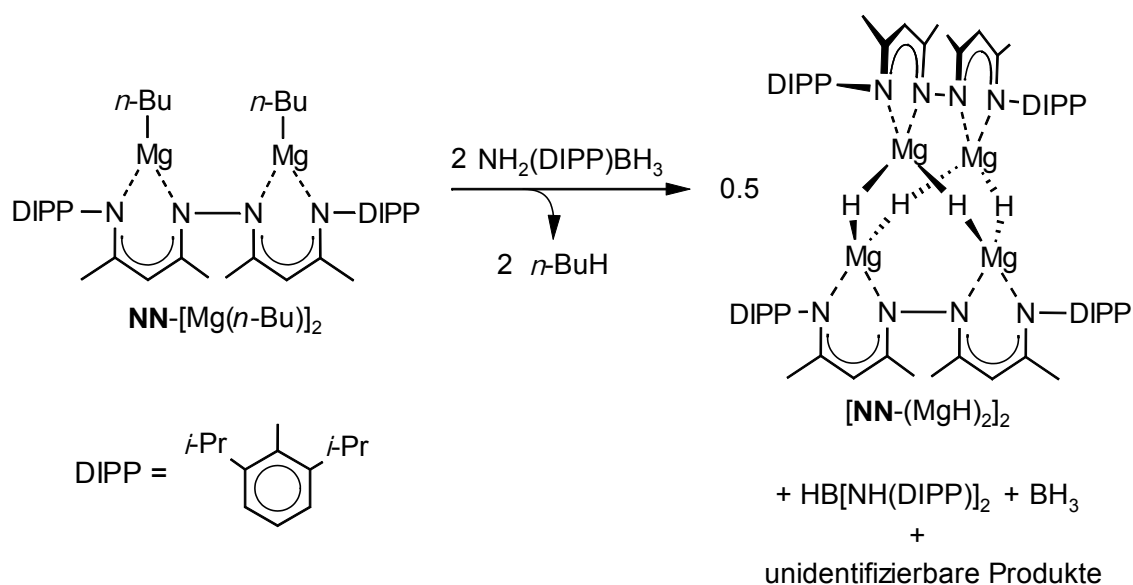
8.6 Literaturangaben

- [1] Z. Xiong, C. K. Yong, G. Wu, P. Chen, W. Shaw, A. Karkamkar, T. Autrey, M. O. Jones, S. R. Johnson, P. P. Edwards, W. I. F. David, *Nature Materials* **2008**, 7, 138.
- [2] H. V. K. Diyabalanage, R. P. Shrestha, B. L. Scott, T. A. Semelsberger, M. E. Bowden, B. L. Davis, A. K. Burrell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 119, 9153.
- [3] H. Wu, W. Zhou, T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14834.
- [4] M. S. Dresselhaus, G. Crabtree, M. Buchanan, *Basic Research Needs for the Hydrogen Economy*, 2nd ed., Office of Science, U.S. Department of Energy, Washington, DC, **2003**.
- [5] T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8116.
- [6] F. H. Stephens, V. Pons, T. R. Baker, *Dalton Trans.* **2007**, 2613.
- [7] M. G. Hu, R. A. Geanangel, W. W. Wendlandt, *Thermochim. Acta* **1978**, 23, 249.
- [8] G. Wolf, J. Baumann, F. Baitalow, F. P. Hoffmann, *Thermochim. Acta* **2000**, 343, 19.
- [9] F. Baitalow, J. Baumann, J.-R. I. K., G. Leitner, *Thermochim. Acta* **2002**, 391, 159.
- [10] P. V. Ramachandran, P. D. Gagare, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 7810.
- [11] B. L. Davis, D. A. Dixon, E. B. Garner, J. C. Gordon, M. H. Matus, B. Scott, F. H. Stephens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6812.
- [12] D. Y. Kim, N. J. Singh, H. M. Lee, K. S. Kim, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 5598.
- [13] T. B. Lee, M. L. McKee, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 7564.
- [14] A. T. Luedtke, T. Autrey, *Inorg. Chem.* **2010**, 2010, early view.
- [15] D. F.-J. Piesik, *Doktorarbeit*, Universität Duisburg-Essen, Essen, Germany, **2010**.
- [16] D. F.-J. Piesik, S. Range, S. Harder, *Organometallics* **2008**, 27, 6178.
- [17] C. Fedorchuk, M. Copsey, T. Chivers, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 897.
- [18] S. P. Green, A. Stasch, C. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9079.
- [19] P. C. Andrikopoulos, D. R. Armstrong, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, R. B. Rowlings, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3354.
- [20] D. V. Graham, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, *Acta Cryst.* **2006**, C62, m366.
- [21] M. Arrowsmith, M. S. Hill, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4013.
- [22] A. J. De Koning, P. H. M. Budzelaar, B. G. K. van Aarssen, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 217, C1.
- [23] A. J. De Koning, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 186, 159.
- [24] A. J. De Koning, P. H. M. Budzelaar, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 199, 153.
- [25] M. M. Michalczyk, *Organometallics* **1992**, 11, 2307.
- [26] A. L. Spek, PLATON, *A Multipurpose Crystallographic Tool* **2000**, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands.

9 Synthese und Eigenschaften von Magnesiumhydrid-Cluster-Verbindungen

9.1 Einführung

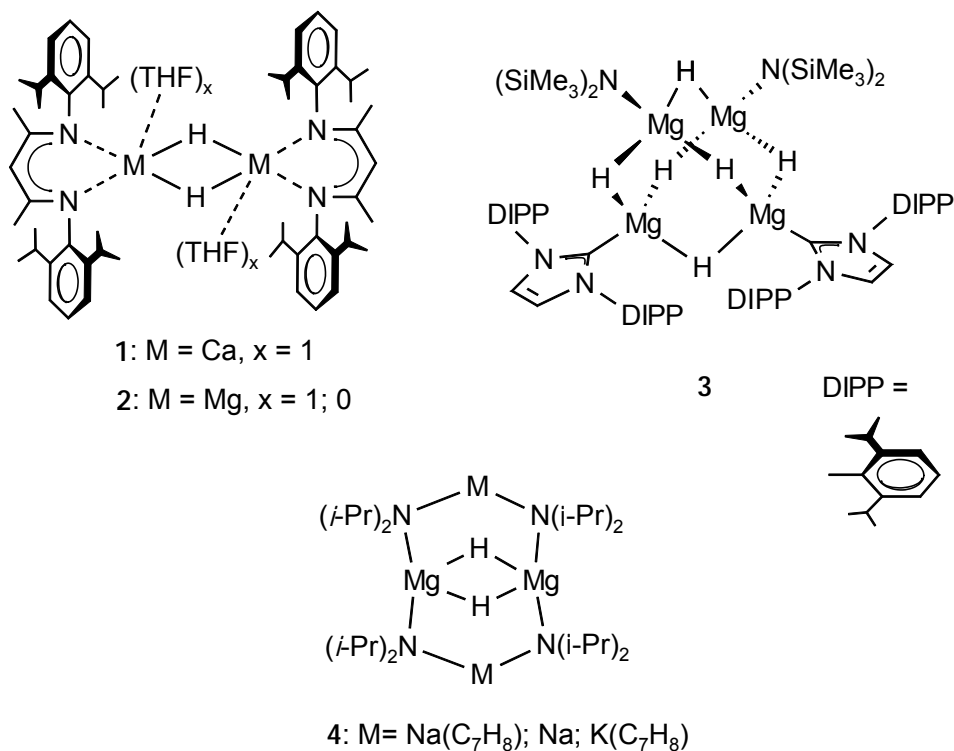
Metallamidoboran-Verbindungen der Hauptgruppenmetalle sind, wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, bei der Suche nach geeigneten Wasserstoffspeichermaterialien in den Fokus der Forschung gerückt. Sie besitzen einen hohen prozentualen Wasserstoffanteil, sowohl bezogen auf die Masse als auch auf das Volumen.^[1, 2] Dazu zeigen sie günstige thermodynamische und kinetische Dehydrogenierungseigenschaften. Laut theoretischen Rechnungen spielen Metallhydrid-Spezies bei der thermischen H₂-Freisetzung aus Metallamidoboran-Verbindungen eine entscheidende Rolle.^[3, 4] Diese Hydrid-Spezies werden dabei durch β -Wasserstoffeliminierung gebildet. Im vorangegangenen Kapitel konnte gezeigt werden, dass es möglich ist Magnesiumhydrid-Komplexe schon bei sehr milden Bedingungen aus ihren Amidoboran-Vorstufen herzustellen.



Schema 9-1: Reaktion von $\text{NN}[\text{Mg}(n\text{-Bu})]_2$ mit $\text{NH}_2(\text{DIPP})\text{BH}_3$.

Aus einem der Reaktionsansätze konnte die Verbindung $[\text{NN}-(\text{MgH})_2]_2$ erhalten werden (Kapitel 8.3.3). In der Reaktion von $\text{NN}[\text{Mg}(n\text{-Bu})]_2$ mit $\text{NH}_2(\text{DIPP})\text{BH}_3$ wurde wahrscheinlich ein dinuklearer Amidoboran-Komplex als Zwischenprodukt gebildet, der dann über β -Wasserstoffeliminierungen zu $[\text{NN}-(\text{MgH})_2]_2$ zerfiel (Schema 9-1).

Neben einigen Kristallen von $[\text{NN}-(\text{MgH})_2]_2$ entstand bei dieser Reaktion eine Vielzahl von Produkten, die nur teilweise identifiziert werden konnten. Die Ausbeute an $[\text{NN}-(\text{MgH})_2]_2$ war gering und die Reaktion konnte nicht reproduziert werden. Es sollte daher versucht werden die Verbindung über eine alternative Route darzustellen. Zur Synthese von Erdalkalimetallhydrid-Verbindungen ist die Reaktion einer nukleophilen Vorstufe mit Phenylsilan geeignet. Über diesen Weg konnte sowohl das erste molekulare Calciumhydrid $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaH}]_2$ **1**,^[5] als auch sein Magnesiumanalogon **2** dargestellt werden (Schema 9-2).^[6] Durch die Reaktion von $(n\text{-Bu})_2\text{Mg}$ oder $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mit Phenylsilan konnten MgH_2 ^[7] und der hydridreiche Magnesium-Cluster **3**^[8] dargestellt werden (Schema 9-2).



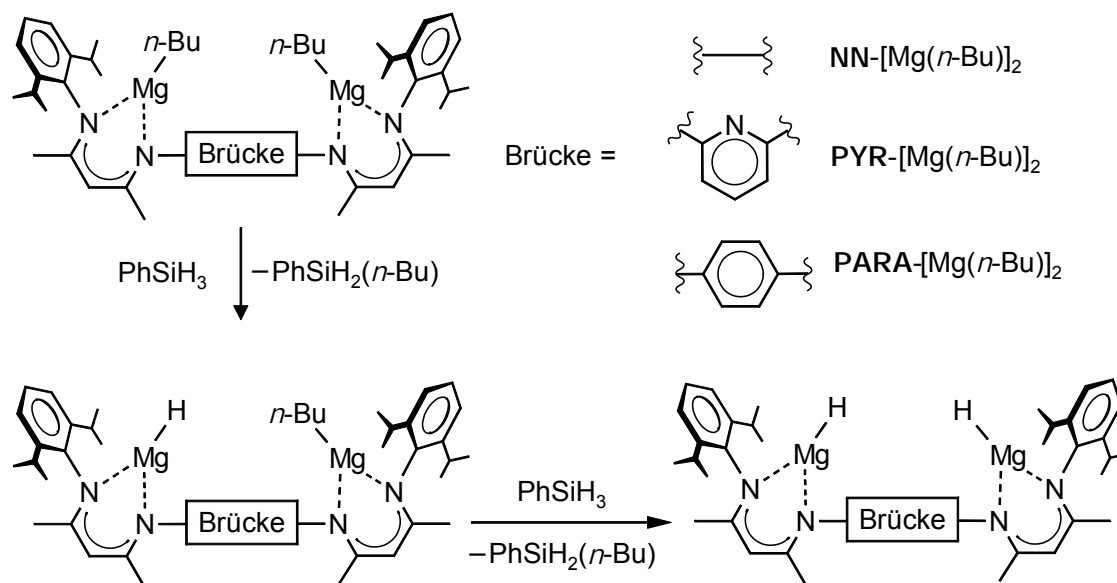
Schema 9-2: Strukturformeln von einigen bekannten, molekulare Magnesiumhydrid-Komplexen.

Strukturell gut charakterisierte molekulare Magnesiumhydrid-Verbindungen sind selten. Neben den schon erwähnten Verbindungen **2** und **3** gehören dazu noch Magnesiumhydride in sogenannten inversen Kronenethern **4** (Schema 9-2).^[9-11] Allerdings sind diese Verbindungen keine reinen Magnesiumhydride, da in den Verbindungen auch Alkalimetalle vorhanden sind.

Die molekularen Hydrid-Komplexe werden durch sterisch anspruchsvolle Liganden stabilisiert, wodurch sie in apolaren Lösungsmitteln löslich werden. Diese Solubilisierung der ansonsten unlöslichen, ionischen Verbindung $[\text{MgH}_2]_\infty$ kann zu einer beträchtlichen Reaktivitätssteigerung führen. Im Fall des ersten löslichen Calciumhydrid-Komplexes **1** konnte dadurch eine Vielfalt von schwer zugänglichen Verbindungen synthetisiert und der Zugang zu einigen katalytischen Umsetzungen gefunden werden. Das stellte den Großteil dieser Arbeit dar.^[12-14]

Mehrkernige Magnesiumhydrid-Komplexe, wie das in Schema 9-1 gezeigte $[\text{NN}(\text{MgH})_2]_2$, oder der Hydrid-Cluster **3** sind interessant, weil sie als lösliche Modellsysteme für festes $[\text{MgH}_2]_\infty$ dienen könnten. Magnesiumhydrid hat in letzter Zeit vor allem durch seinen hohen Wasserstoffmassenanteil von ca. 7.6 % große Aufmerksamkeit erhalten. Es kann Wasserstoff reversibel abgeben, was es zu einem potentiellen Wasserstoffspeichermedium macht.^[15-19] Dennoch gibt es verschiedene Barrieren für den Einsatz von MgH_2 als Wasserstoffspeichermedium. Dazu gehören die langsamen H_2 -Desorptionskinetiken und die hohe thermodynamische Stabilität von MgH_2 . Letztere führt zu einer hohen Desorptionseenthalpie für Wasserstoff von etwa $75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}[\text{H}_2]^{-1}$ und damit einhergehend zu einer hohen H_2 -Desorptionstemperatur von 300 °C bei 1 bar H_2 .^[20, 21] Hartree-Fock- und DFT-Rechnungen (B97-Funktional) zeigen, dass Magnesiumhydrid-Cluster mit weniger als 19 Magnesiumatomen deutlich niedrigere Desorptionseenthalpien aufweisen sollten.^[22] Für den Mg_9H_{18} -Cluster wurde eine H_2 -Desorptionseenthalpie von $63 \text{ kJ}\cdot\text{mol}[\text{H}_2]^{-1}$ vorhergesagt, was einer Desorptionstemperatur von 200 °C entsprechen würde. Mit Hilfe von ligandenstabilisierten Magnesiumhydrid-Clustern könnten Einblicke in die Desorption von Wasserstoff aus Magnesiumhydrid-Clustern gewonnen werden.

9.2 Darstellung von $[\text{NN}-(\text{MgH})_2]_2$



Schema 9-3: Bildung der Magnesiumhydrid-Komplexe durch die Reaktion mit Phenylsilan.

Die Reaktion der dinuklearen *n*-Butylmagnesium-Vorstufen mit Phenylsilan lieferte die erwarteten Magnesiumhydrid-Komplexe. Schema 9-3 zeigt die allgemeine Syntheseroute. Als Ausgangsverbindungen wurden neben dem N–N-verknüpften $\text{NN}-[\text{Mg}(n\text{-Bu})]_2^{[23]}$ auch das 2,6-pyridylen-verbrückte $\text{PYR}-[\text{Mg}(n\text{-Bu})]_2^{[23]}$ und die 1,4-phenylen-verbrückte Verbindung $\text{PARA}-[\text{Mg}(n\text{-Bu})]_2$ eingesetzt.

Die Reaktion der ersten *n*-Butylgruppe von $\text{NN}-[\text{Mg}(n\text{-Bu})]_2$ mit Phenylsilan erfolgt schon bei 60 °C und ist nach einer Stunde beendet. Durch den Einsatz von nur einem Äquivalent Phenylsilan konnte die gemischte $\text{MgH}/\text{Mg}(n\text{-Bu})$ -Verbindung $[\text{NN}-\text{Mg}_2(n\text{-Bu})\text{H}]_2$ isoliert und strukturell charakterisiert werden. Die Reaktion der zweiten *n*-Butylgruppe mit Phenylsilan erfordert etwas verschärfte Bedingungen (80 °C, 48 Stunden). Die Strukturanalyse des Produktes $[\text{NN}-(\text{MgH})_2]_2$ zeigt, dass es mit der Verbindung, die bei der Synthese von Magnesiumamidoboran-Komplexen isoliert wurde, identisch ist (Schema 9-1, Kapitel 8.3.3). Im Gegensatz zur Syntheseroute über Amidoboran-Komplexe ist die Darstellung mit Phenylsilan reproduzierbar und die Verbindung konnte in 48 % Ausbeute kristallin erhalten werden. Neben den beiden durch den N–N-verbrückten Liganden stabilisierten Hydrid-Komplexen wurde auch die Vorstufe $\text{NN}-[\text{Mg}(n\text{-Bu})]_2$ strukturell untersucht.

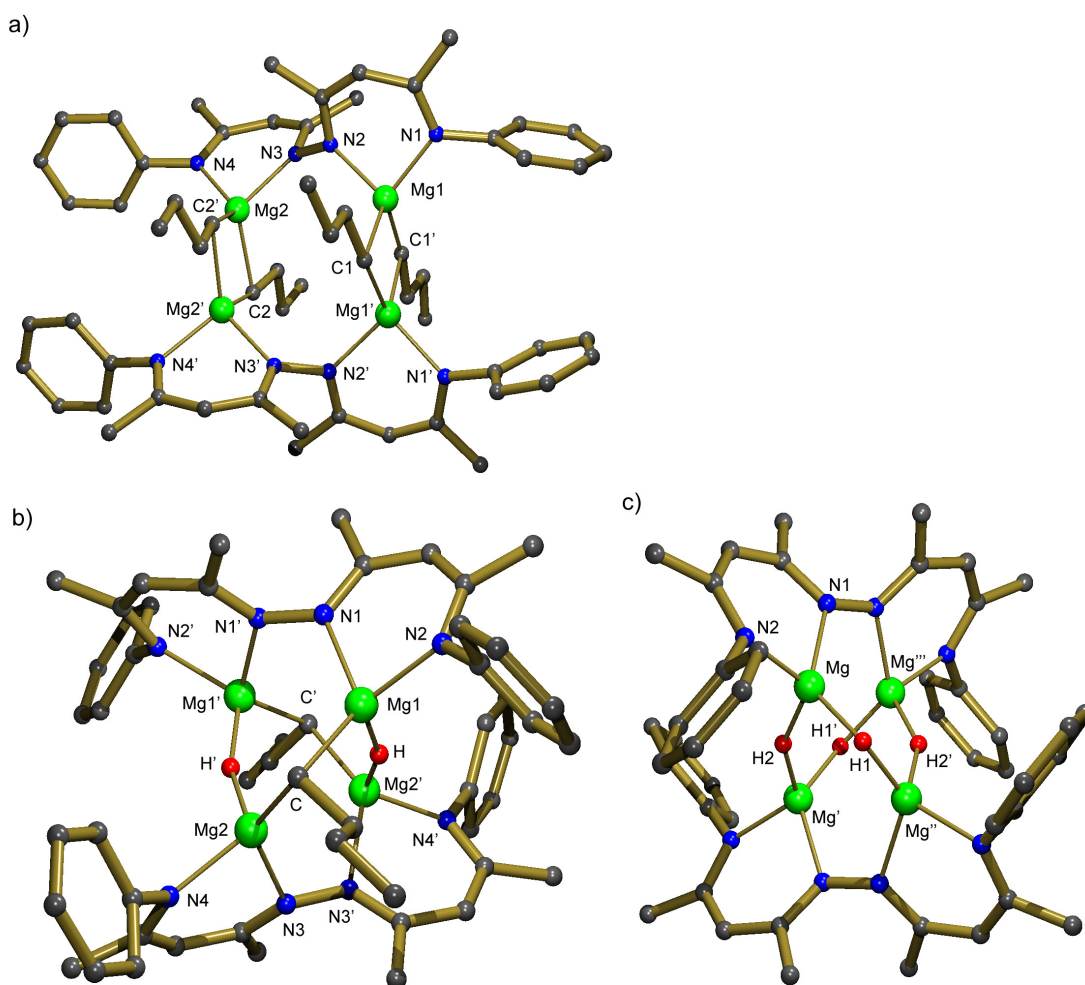


Abbildung 9-1: Kristallstrukturen von a) $\text{NN}[\text{Mg}(n\text{-Bu})]_2$ (Symmetrieoperation: $X' = 1 - x, y, 1/2 - z$), b) $[\text{NN}[\text{Mg}_2(n\text{-Bu})\text{H}]_2$ (Symmetrieoperation: $X' = 1 - x, -y, z$) und c) $[\text{NN}(\text{MgH})_2]_2$, Symmetrieoperationen: $X' = 1 - x, -y, z$; $X'' = -1/2 + x, 1/2 + y, 1/2 - z$; $X''' = 1/2 - y, 1/2 - x, 1/2 - z$; Alle Wasserstoffatome, mit Ausnahme der Hydrid-Liganden und die *i*-Pr-Gruppen der Liganden werden zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

Die Kristallstruktur von Lösungsmittel-freiem $\text{NN}[\text{Mg}(n\text{-Bu})]_2$ zeigt ein dimeres Molekül mit einer kristallographischen C_2 -Achse (siehe Abbildung 9-1a, Tabelle 9-1). Es besteht aus zwei $\text{Mg}_2(n\text{-Bu})_2$ -Einheiten, die durch den N–N-gebundenen Liganden verknüpft werden. Die beiden Stickstoffatome einer bidentaten β -Diketiminat-Einheit des Liganden koordinieren an ein Magnesium-Ion, wobei die Bindung zum terminalen Stickstoffatom geringfügig länger ist als die zum internen (Mg1–N1 2.068(2) Å, Mg1–N2 2.046(2) Å, Mg2–N4 2.084(3) Å, Mg2–N3 2.049(2) Å). Die *n*-Butylgruppen verbrücken die Magnesium-Ionen fast symmetrisch (Mg1–C1 2.225(3) Å, Mg1–C1'

2.221(3) Å, Mg2–C2 2.241(3) Å, Mg2–C2' 2.242(3) Å). Die leichte Asymmetrie der Verbrückung wird durch eine schwache agostische Wechselwirkung der Magnesium-Ionen mit einem der α -CH₂-Wasserstoffatome der *n*-Butylgruppe hervorgerufen (Mg1...H 2.819 (3) Å, Mg2...H 2.801(3) Å).

Tabelle 9-1: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) in **NN**-[Mg(*n*-Bu)]₂ (Symmetrioperation: X' = 1 – x, y, 1/2 – z), **[NN-Mg₂(*n*-Bu)H]₂** (Symmetrioperation: X' = 1– x, –y, z) und **[NN-(MgH)₂]₂** (Symmetrioperationen: X' = 1 – x, – y, z; X'' = –1/2 + x, 1/2 + y, 1/2 – z; X''' = 1/2 – y, 1/2 – x, 1/2 – z).

NN -[Mg(<i>n</i> -Bu)] ₂					
Mg1–N1	2.068(2)	Mg1–C1	2.225(3)	Mg1...Mg1'	2.751(1)
Mg1–N2	2.046(2)	Mg1–C1'	2.211(3)	Mg2...Mg2'	2.755(1)
Mg2–N3	2.049(2)	Mg2–C2	2.241(3)	Mg1...Mg2'	4.997(1)
Mg2–N4	2.084(3)	Mg2–C2'	2.242(3)	Mg1...Mg2	4.293(1)
[NN-Mg₂(<i>n</i>-Bu)H]₂					
Mg1–N1	2.034(1)	Mg1–H	1.76(2)	Mg1...Mg2'	3.517(1)
Mg1–N2	2.056(1)	Mg2'–H	1.83(2)	Mg1...Mg2	3.165(1)
Mg2–N3	2.056(1)	Mg1–C	2.253(2)	Mg1...Mg1'	3.767(1)
Mg2–N4	2.049(1)	Mg2–C	2.247(2)	Mg2...Mg2'	3.605(1)
[NN-(MgH)₂]₂					
Mg–N1	2.025(1)	Mg–H2	1.85(1)	Mg...Mg'''	3.586(1)
Mg–N2	2.010(1)	Mg...Mg'	3.030(1)		
Mg–H1	1.77(1)	Mg...Mg''	3.492(1)		

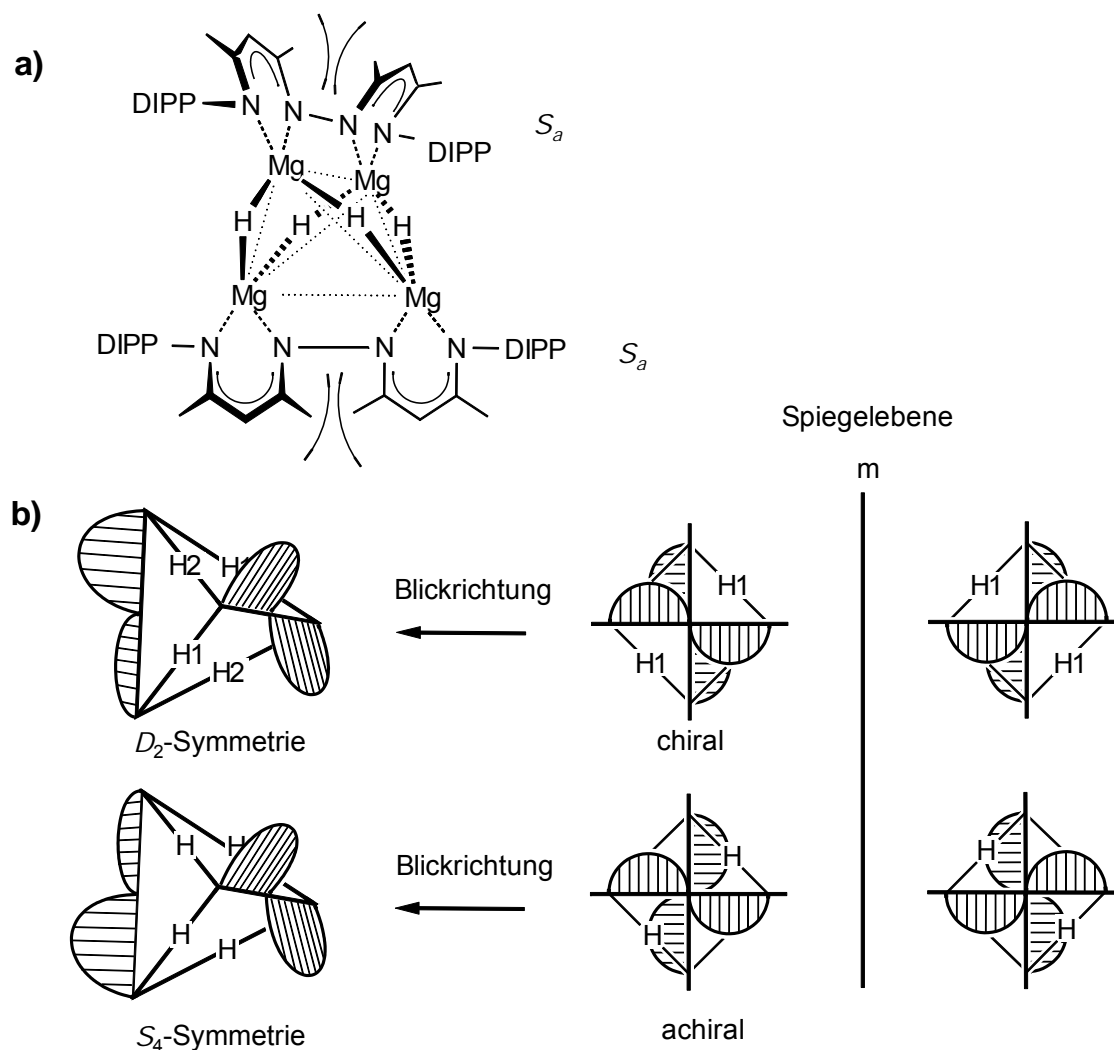
Die Verbindung **[NN-Mg₂(*n*-Bu)H]₂** kristallisiert als dimere, C₂-symmetrische Verbindung aus (Abbildung 9-1b, Tabelle 9-1). Während in der Vorstufe **NN**-[Mg(*n*-Bu)]₂ isolierte Mg₂(*n*-Bu)₂-Einheiten vorliegen, sollte **[NN-Mg₂(*n*-Bu)H]₂** als [Mg₄(*n*-Bu)₂H₂]-Kern beschrieben werden, der durch die zwei **NN**-Liganden zusammengehalten wird. Die Mg–C-Abstände sind mit Mg1–C 2.253(2) Å und Mg2–C 2.247(2) Å geringfügig länger als in **NN**-[Mg(*n*-Bu)]₂ (2.211(3) bis 2.242(3) Å). Die Mg–H-Abstände (Mg1–H 1.76(2) Å, Mg2'–H 1.83(2) Å) sind relativ kurz

verglichen mit denen im dimeren Komplex **2** von Jones *et al.* (1.95(2) Å)^[6] oder dem Magnesiumhydrid-Cluster **3** von Hill *et al.* (Bereich: 1.86(1) Å - 1.90(1) Å)^[8].

[NN-(MgH)₂]₂ kristallisiert als hoch symmetrische Verbindung (Abbildung 9-1c, Tabelle 9-1). Sie besitzt drei, senkrecht aufeinander stehende, zweizählige Drehachsen. Diese Achsen verlaufen durch: 1) die Mitte der N–N-Bindungen der beiden NN-Liganden, 2) H1 und H1' und 3) H2 und H2'. Dadurch besitzt das Molekül D₂-Symmetrie. Das zentrale Grundgerüst zeigt Ähnlichkeiten mit dem im Magnesiumhydrid-Cluster **3**, da beide einen zentralen Mg₄-Tetraeder besitzen. Während die Hydride in **3** die Magnesium-Ionen über alle sechs Kanten des Tetraeders verbrücken, sind in [NN-(MgH)₂]₂ nur vier der Kanten mit Hydrid-Liganden überbrückt. Die beiden noch verbliebenen Kanten des Mg₄-Tetraeders sind von je einem NN-Liganden besetzt (Schema 9-4a). Der Mittelwert der Mg...Mg-Abstände in den Mg₄-Einheiten in [NN-(MgH)₂]₂ (3.369(1) Å), ist länger als in **3** (3.255(1) Å). Zusätzlich ist auch der Bereich der Abstände in [NN-(MgH)₂]₂ größer (3.030(1)-3.586(1) Å) als in **3** (3.176(1)-3.291(1) Å). In [NN-(MgH)₂]₂ sind die zwei verbrückenden NN-Liganden für die relativ langen Mg...Mg-Abstände verantwortlich.

Die NN-Liganden in [NN-(MgH)₂]₂ weisen wie das Molekül 1,1'-Binaphtol eine axiale Chiralität auf. Die β-Diketiminat-Einheiten der Liganden liegen gegeneinander verdreht vor (C–N1–N1'–C' Diederwinkel: 83.4(1) °C). Eine Drehung der Einheiten um die N–N-Bindungsachse wird durch die Methylgruppen im Ligandenrückgrat behindert (Schema 9-4a).

Da beide Liganden im Kristall die gleiche Chiralität (*S_a*) aufweisen, ist die Verbindung auch insgesamt chiral. Durch die Anordnung der Liganden gibt es zwei unterschiedliche Hydridpositionen im Kristall: Die Position H1 befindet sich nahezu in der Ebene der β-Diketiminat-Einheiten der NN-Liganden, während die Position H2 sich eher zwischen diesen Ebenen befindet (Schema 9-4b). Die Mg–H-Abstände in [NN-(MgH)₂]₂ sind mit 1.77(1) Å und 1.85(1) Å mit denen im gemischten [Mg₄(*n*-Bu)₂H₂]-Cluster vergleichbar und ebenfalls etwas kürzer als in **3**. Hätten die Liganden unterschiedliche Chiralität würde ein achiraler *meso*-Komplex vorliegen, in dem alle Hydridpositionen gleich sind. Dies ist vereinfacht in Schema 9-4b dargestellt. Der gezeigte achirale *meso*-Komplex besitzt S₄-Symmetrie.



Schema 9-4: a) Schematische Darstellung von $[\text{NN}-(\text{MgH})_2]_2$ mit Mg_4 -Tetraeder. b) Schematische Darstellung der Chiralität in $[\text{NN}-(\text{MgH})_2]_2$. Die NN-Liganden sind axial chiral. Zur Verdeutlichung ist für einen D_2 - und einen S_4 -symmetrischen Komplex die Sicht entlang der angegebenen Blickrichtung gezeigt. Rechts im Schema werden die Spiegelbilder der Komplexe dargestellt.

Beim Vergleich der drei durch den NN-Liganden stabilisierten Strukturen erkennt man (Abbildung 9-1), dass es in $\text{NN}[\text{Mg}(n\text{-Bu})]_2$ zwei voneinander unabhängige $\text{Mg}_2(n\text{-Bu})_2$ -Einheiten gibt. In den Verbindungen $[\text{NN}-\text{Mg}_2(n\text{-Bu})\text{H}]_2$ und $[\text{NN}-(\text{MgH})_2]_2$ liegen dagegen Mg_4 -Tetraeder vor in denen die Magnesium-Ionen zu je zwei anderen Magnesium-Ionen über Hydrid-Liganden oder n -Butylgruppen verbrückt sind. Zusätzlich stehen sich die NN-Liganden in $[\text{NN}-\text{Mg}_2(n\text{-Bu})\text{H}]_2$ und $[\text{NN}-(\text{MgH})_2]_2$ verdreht gegenüber, während sie in $\text{NN}[\text{Mg}(n\text{-Bu})]_2$ nicht gegeneinander verdreht sind. Hier verhindert anscheinend der sterische Anspruch der verbrückenden n -Butylgruppen und der DIPP-Gruppen der Liganden eine solche Verdrehung. Werden die

n-Butylgruppen sukzessiv gegen die kleineren Hydrid-Liganden ausgetauscht, wird eine Verdrehung der NN-Liganden gegeneinander möglich. In $\text{NN}[\text{Mg}(n\text{-Bu})]_2$ sind die $\text{Mg}_2(n\text{-Bu})_2$ -Einheiten gut für Phenylsilan zugänglich, wodurch es relativ leicht zu einer Reaktion kommen kann (60 °C). Dagegen sind die zwei *n*-Butylgruppen in $[\text{NN-Mg}_2(n\text{-Bu})\text{H}]_2$, durch die Verdrehung der Liganden, sterisch besser abgeschirmt. Das erklärt warum schärfere Reaktionsbedingungen benötigt werden um diese *n*-Butylgruppen zur Reaktion zu bringen (80 °C).

$[\text{NN-Mg}_2(n\text{-Bu})\text{H}]_2$ ist in apolaren, aromatischen Lösungsmitteln bei leichtem Erwärmen löslich und konnte NMR-spektroskopisch untersucht werden. Im ^1H NMR-Spektrum in Benzol- d_6 zeigt die Verbindung das Signal der verbrückenden CH_2 -Gruppe bei -0.44 ppm und ein Singulett der Hydride bei 3.59 ppm. Das Hydridsignal ist damit gegenüber dem Signal der verbrückenden Hydrid-Liganden in **2** (4.03 ppm)^[6] Hochfeldverschoben. Auch $[\text{NN}(\text{MgH})_2]_2$ ist in aromatischen Lösungsmitteln löslich und sehr stabil. Selbst nach mehreren Tagen in einem verschlossenen J. Young-NMR-Röhrchen in Toluol- d_8 bei 170 °C konnte keine Zersetzung nachgewiesen werden.

Im ^1H NMR-Spektrum von $[\text{NN}(\text{MgH})_2]_2$ in Toluol- d_8 findet man bei Raumtemperatur zwei sehr breite, fast unsichtbare Signale der Hydrid-Liganden bei etwa 2.90 und 3.50 ppm (Abbildung 9-2a). Beim Erwärmen der Probe auf 75 °C koaleszieren sie zu einem breiten Signal bei 3.20 ppm. Durch Abkühlen erfolgt ein Aufschärfen der Signale bereits unterhalb von 25 °C. Bei -50 °C sind schließlich deutliche Tripletts bei 3.64 ppm und 2.85 ppm erkennbar ($^2J(\text{H,H}) = 8.5$ Hz, Abbildung 9-2a). Die Triplettaufspaltung resultiert aus der Kopplung der Hydrid-Liganden untereinander, was auch durch zweidimensionale NMR-Studien belegt werden konnte (Abbildung 9-2b). Das Vorhandensein von zwei chemisch nicht äquivalenten Hydridsignalen im Molekül ist ein Indiz dafür, dass die im Festkörper vorliegende Struktur auch in Lösung vorhanden ist. Die Koaleszens der Signale bei höheren Temperaturen könnte auf eine Rotation der β -Diketiminat-Einheiten der NN-Liganden um die N–N-Bindungsachse oder einen direkten Austausch der Hydrid-Liganden zurückzuführen sein. Durch die Rotation eines der NN-Liganden würde eine achirale, S_4 -symmetrische Verbindung entstehen (Schema 9-4b). Dadurch würden die Hydrid-Liganden auf der NMR-Zeitskala äquivalent werden. Da jedoch keine Koaleszenz der *i*-Pr-Gruppen des Liganden

beobachtet wird, findet eine Rotation um die N–N-Bindungsachse bei diesen Temperaturen nicht statt. Es ist wahrscheinlich, dass ein direkter Austausch der Hydrid-Liganden, bei dem eine Mg–H-Bindung gebrochen wird, für die Koaleszenz der Hydridsignale verantwortlich ist. Die Aktivierungsenergie für diesen Vorgang wurde aus den NMR-Daten zu $\Delta G^\ddagger = 55.6(2) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ berechnet.

Das Hochfeld-verschobene Signal bei 2.85 ppm kann möglicherweise H1 zugeordnet werden. Wie man in der Kristallstruktur in Abbildung 9-1c sieht ist H1 zwischen zwei Arylringen der DIPP-Gruppen der Liganden angeordnet. Es ist daher anzunehmen, dass der durch das Magnetfeld in den Aromaten induzierte Ringstrom einen abschirmenden Effekt auf H1 ausübt und H1 deshalb gegenüber H2 Hochfeld-verschoben vorliegt.^[24]

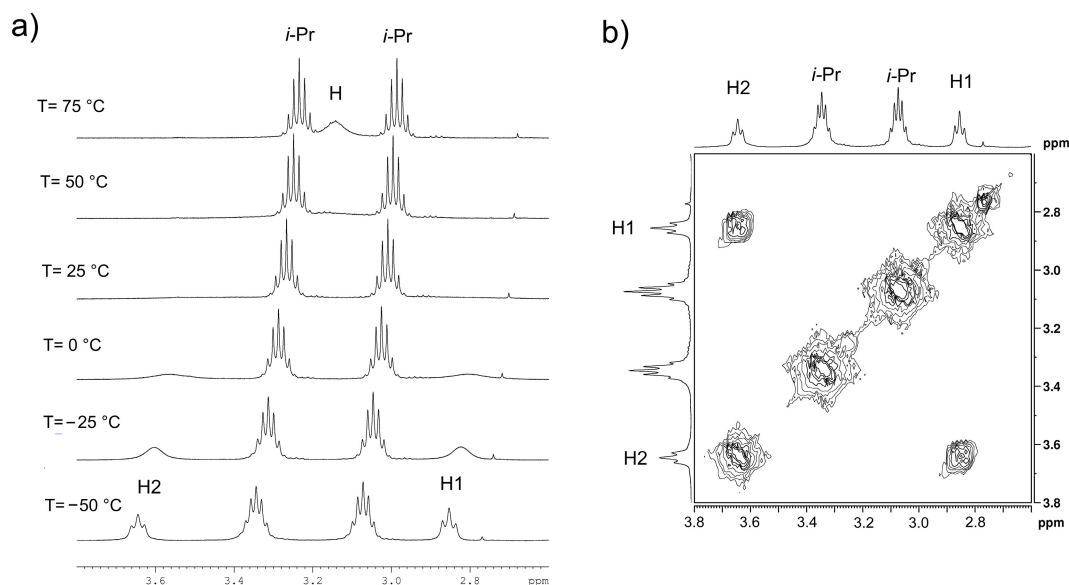


Abbildung 9-2: a) VT-Analyse von $[\text{NN}-(\text{MgH})_2]_2$ (Toluol- d_8 , 500 MHz, Koaleszenztemperatur $T_K = 25^\circ\text{C}$, $^2J(\text{H},\text{H}) = 8.5 \text{ Hz}$), b) Ausschnitt aus ^1H - ^1H COSY-Spektrum $[\text{NN}-(\text{MgH})_2]_2$ (500 MHz, Toluol- d_8 , -50°C).

Die H,H' -Kopplung zwischen zwei metallgebundenen Hydriden $\text{H}-\text{M}-\text{H}'$ ist in der Übergangsmetallchemie ein häufig auftretendes Phänomen.^[25-28] Die Kopplungskonstante kann bei $[(\text{Cyclopentadienyl})\text{Ir}(\text{L})\text{H}_3]^+$ -Verbindungen (L = verschiedene Phosphine oder Phosphite) sogar extrem große Werte bis zu 1565 Hz annehmen.^[26] Diese großen Kopplungskonstanten sind jedoch auf quantenmechanische Kopplungsphänomene zurückzuführen.^[29] Es gibt zwar Hauptgruppenmetallhydrid-

Komplexe von Aluminium und Gallium,^[30-32] sowie gemischte Lithium-Aluminium-hydrid-Verbindungen,^[33] die in ihrer Kristallstruktur chemisch unterschiedliche Hydridpositionen aufweisen, in Lösung zeigen die Verbindungen jedoch nur ein einzelnes, meist breites Signal der Hydrid-Liganden. Der Grund hierfür sind schnelle Austauschprozesse, bei denen Dekoaleszenz im untersuchten Temperaturbereich nicht beobachtet werden konnte. Das gilt auch für den Cluster **3**, der nur ein einzelnes breites Signal der Hydrid-Liganden bei 2.52 ppm aufweist.^[8]

Meinem Kenntnisstand zufolge ist $[\text{NN}(\text{MgH})_2]_2$ der erste Hauptgruppenmetallhydrid-Komplex, bei dem eine $^2J(\text{H},\text{H})$ -Kopplung zwischen den metallgebundenen Hydrid-Liganden zu beobachten ist.

9.3 Darstellung und Eigenschaften von $[\text{PYR}(\text{MgH})_2]_2$

Die Synthese von $[\text{PYR}(\text{MgH})_2]_2$, welches durch der 2,6-pyridylen-verbrückten **PYR**-Liganden stabilisiert wird, verläuft analog zur Synthese von $[\text{NN}(\text{MgH})_2]_2$. $[\text{PYR}(\text{MgH})_2]_2$ konnte in 54 % Ausbeute kristallin erhalten werden. Abbildung 9-3 (Tabelle 9-2) zeigt die Kristallstruktur von $[\text{PYR}(\text{MgH})_2]_2$.

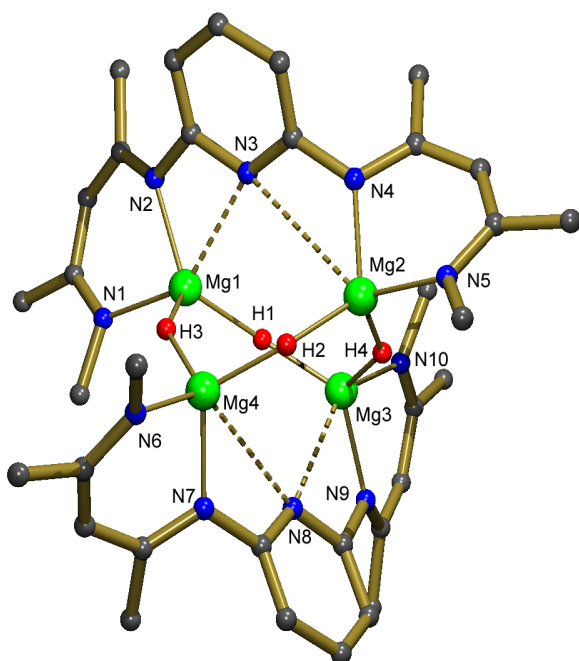


Abbildung 9-3: Kristallstruktur von $[\text{PYR}(\text{MgH})_2]_2$. Alle Wasserstoffatome, mit Ausnahme der Hydrid-Liganden, und die *i*-Pr-Gruppen der DIPP-nacnac-Liganden werden zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

Tabelle 9-2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) in **[PYR-(MgH)₂]₂**.

[PYR-(MgH)₂]₂					
Mg1–N1	2.121(2)	Mg4···N8	2.542(2)	Mg4–H1	1.86(2)
Mg1–N2	2.055(2)	Mg4–N9	2.052(2)	Mg4–H4	1.81(2)
Mg1···N3	2.614(2)	Mg4–N10	2.139(2)	Mg1···Mg2	4.293(1)
Mg2···N3	3.353(2)	Mg1–H1	1.83(2)	Mg1···Mg3	3.410(1)
Mg2–N4	2.031(2)	Mg1–H3	1.84(2)	Mg1···Mg4	3.615(1)
Mg2–N5	2.062(2)	Mg2–H4	1.82(2)	Mg2···Mg3	3.394(1)
Mg3–N6	2.055(2)	Mg2–H2	1.79(2)	Mg2···Mg4	3.441(1)
Mg3–N7	2.040(2)	Mg3–H2	1.81(2)	Mg3···Mg4	4.239(1)
Mg3···N8	3.407(2)	Mg3–H3	1.79(2)		

Wie **[NN-(MgH)₂]₂** besitzt auch **[PYR-(MgH)₂]₂** einen, durch die fast senkrecht zueinander stehenden **PYR**-Liganden, abgeschirmten **[Mg₄H₄]**-Tetraeder. Da der pyridylen-verbrückte Ligand eine deutlich größere Spannweite besitzt als der **NN**-Ligand, ist der Mg1···Mg2-Abstand beträchtlich aufgeweitet. Dies führt zu einer starken Verzerrung des **[Mg₄H₄]**-Tetraeders. Kristallographisch besitzt **[PYR-(MgH)₂]₂** keine Symmetrie, ist aber nahezu *C*₂-symmetrisch, mit zweizähligen Achsen, die durch H1 und H2, sowie durch H3 und H4 verlaufen. Die Mg–H-Bindungslängen liegen im Bereich von 1.79(2)–1.86(2) Å und sind somit vergleichbar mit denen in **[NN-(MgH)₂]₂** (1.77(1) und 1.85(1) Å). Die Bindungsabstände zwischen den Magnesium-Ionen und den Stickstoffatomen der β -Diketiminat-Einheit liegen im Bereich von 2.031(2) bis 2.139(2) Å. Damit verglichen ist die Koordination zu den Stickstoffatomen der Pyridylengruppe N3 und N8 lang (durchschnittlich 2.979(2) Å). Die Atome N3 und N8 verbrücken die Magnesium-Ionen unsymmetrisch. Sie zeigen je einen kurzen (2.614(2)/2.542(2) Å) und einen relativ langen Mg···N-Kontakt (3.353(2)/3.407(2) Å). Auch im Vergleich zur Koordination von Pyridin an Magnesium sind diese Mg···N-Kontakte relativ lang: z.B. 2.17(5) Å und 2.28(8) Å in MgBr₂(Py)₄^[34] oder 2.186(4) Å im Cyclopentadienyl- β -Diketiminato-Magnesium-Komplex (*i*-Pr-nanacnac)MgCp(Py-

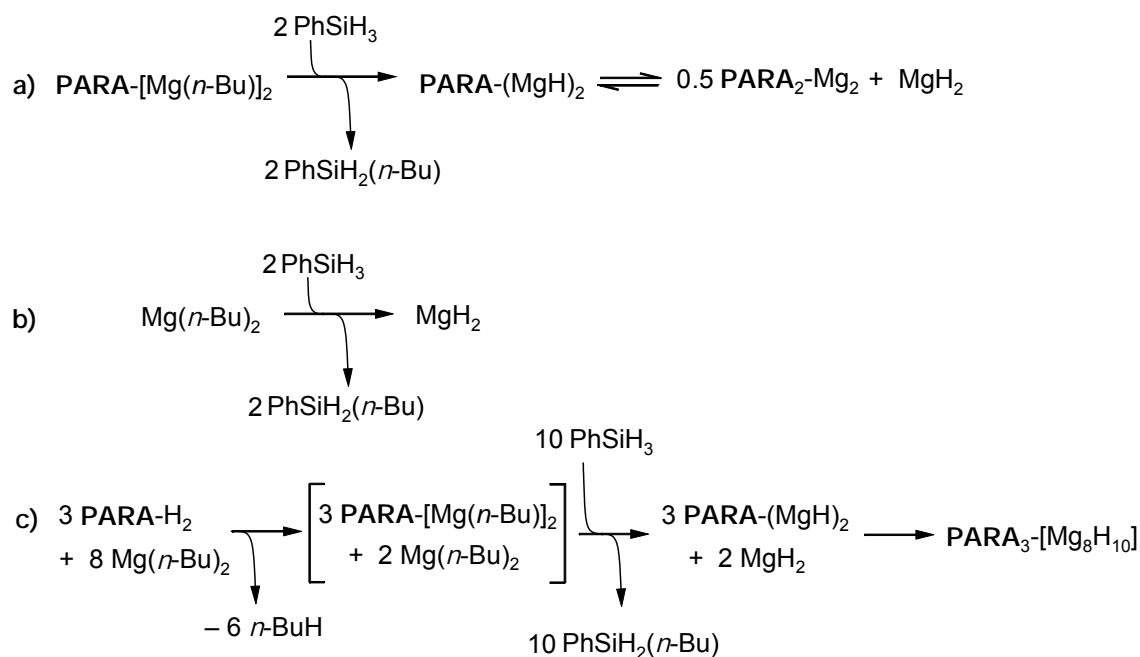
t-Bu).^[35] Wäre die Verbrückung des **PYR**-Liganden symmetrisch und der **PYR**-Ligand planar, hätte das Molekül S_4 -Symmetrie.

Wie die N–N-verbrückten Komplexe ist auch $[\text{PYR}-(\text{MgH})_2]_2$ in aromatischen Lösungsmitteln löslich. Die in der Kristallstruktur unterschiedlichen Hydrid-Liganden zeigen im ^1H NMR-Spektrum in Benzol- d_6 nur ein einzelnes Singulett bei 2.88 ppm. Wahrscheinlich sorgen schnelle dynamische Prozesse dafür, dass im zeitlichen Mittel ein Molekül mit planaren **PYR**-Liganden und symmetrisch verbrückenden Pyridylen-Stickstoffatomen vorliegt. In diesem resultierenden, S_4 -symmetrischen Molekül gibt es keine chemisch unterschiedlichen Hydrid-Liganden. Im Gegensatz zu $[\text{NN}-(\text{MgH})_2]_2$ kann die Dynamik hier durch Abkühlen der Probe auf $-75\text{ }^\circ\text{C}$ jedoch nicht eingefroren werden. Beim Erhitzen ist $[\text{PYR}-(\text{MgH})_2]_2$ nicht so stabil wie $[\text{NN}-(\text{MgH})_2]_2$. In Benzol zerfällt der Komplex bei Temperaturen oberhalb von $100\text{ }^\circ\text{C}$ zu mehreren bis jetzt nicht identifizierten Verbindungen. Dabei färbt sich die vorher gelbe Lösung rot. Möglicherweise findet hier eine Addition des Magnesiumhydrids an die Pyridin-Einheit in 2-, 4- oder 6-Position statt. Solche Additionsreaktionen von MgH_2 an Pyridine sind schon länger bekannt.^[36-38] Sie verlaufen schon bei Raumtemperatur quantitativ, zeigen ebenfalls Rotfärbung und lassen sich sogar als Test für die Aktivität von MgH_2 Proben einsetzen.^[7]

9.4 Darstellung und Eigenschaften von $\text{PARA}_3\text{-}[\text{Mg}_8\text{H}_{10}]$

Die Ausgangsverbindung $\text{PARA-}[\text{Mg}(n\text{-Bu})]_2$ wurde *in situ* hergestellt. Dazu wurde der **PARA**-Ligand langsam zu einer Lösung von $\text{Mg}(n\text{-Bu})_2$ in Heptan gegeben und die Lösung über Nacht gerührt. Die Reaktion des dabei gebildeten Rohproduktes mit Phenylsilan lieferte nach drei Tagen bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ einige gelbe Kristalle einer Magnesiumhydrid-Verbindung mit der Zusammensetzung $\text{PARA}_3\text{-}[\text{Mg}_8\text{H}_{10}]$. Diese Verbindung könnte man auch als den Komplex $[\text{PARA}-(\text{MgH})_2]_3[\text{MgH}_2]_2$ auffassen. Dabei handelt es sich um ein unerwartetes Produkt, da hier offensichtlich formal zwei Moleküle MgH_2 eingebaut worden sind. Diese könnten entweder durch Ligandenaustauschprozesse oder durch Reaktion von überschüssigem $\text{Mg}(n\text{-Bu})_2$ mit Phenylsilan entstanden sein. Zur Bildung von MgH_2 durch Ligandenaustauschprozesse müsste ein

Schlenk-Gleichgewicht zwischen **PARA**-(MgH)₂ und **PARA**₂-Mg₂ sowie MgH₂ vorliegen (Schema 9-5a). Das MgH₂ bildet dann zusammen mit **PARA**-(MgH)₂ die stabile Verbindung **PARA**₃-[Mg₈H₁₀], die auf Grund ihrer geringen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aus der Reaktionsmischung ausfällt. Das Nebenprodukt dieser Reaktion, **PARA**₂-Mg₂, konnte jedoch in den NMR-Spektren der Reaktion nicht nachgewiesen werden. Zudem konnte die Bildung von **PARA**₃-[Mg₈H₁₀] nicht beobachtet werden, wenn das Rohprodukt **PARA**-[Mg(*n*-Bu)]₂ in einer Reaktion des **PARA**-Liganden mit einem leichten Unterschuss an Mg(*n*-Bu)₂ hergestellt wurde (**PARA**-Ligand/Mg(*n*-Bu)₂ = 1.6). Das legt nahe, dass das eingebaute MgH₂ aus überschüssigem Mg(*n*-Bu)₂ entstanden ist. Ein erneuter Ansatz zur Synthese von **PARA**₃-[Mg₈H₁₀] wurde daher mit einem Überschuss an Mg(*n*-Bu)₂ entsprechend der Reaktionsgleichung Schema 9-5c durchgeführt. Auf diese Weise konnte **PARA**₃-[Mg₈H₁₀] in 46 % Ausbeute kristallin erhalten werden.



Schema 9-5: Entstehung von MgH₂ a) durch Ligandenaustauschprozesse und b) aus Mg(*n*-Bu)₂. c) Synthese von **PARA**₃-[Mg₈H₁₀].

Die Kristallstruktur von **PARA**₃-[Mg₈H₁₀] ist in Abbildung 9-4 (Tabelle 9-3) dargestellt. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei sehr ähnliche, halbe

Moleküle von **PARA**₃-[Mg₈H₁₀], von denen nur eines abgebildet ist. **PARA**₃-[Mg₈H₁₀] ist ein nahezu *C*₃-symmetrisches Molekül mit einer zentralen [Mg₈H₁₀]-Einheit in Form eines dreiarmligen Schaufelrades. Kristallographisch gesehen besitzt das Molekül jedoch nur eine zweizählige Drehachse, die durch H1 und H5 im Zentrum des Trimers, sowie durch den *para*-Phenylring im unteren **PARA**-Liganden verläuft. Das Molekül ist auf Grund der drei Liganden, die in Form einer rechtsgängigen Schraube um das Zentrum angeordnet sind, chiral. Im zweiten Molekül der asymmetrischen Einheit sind die Liganden gemäß einer linksgängigen Schraube angeordnet. Diese Anordnung erlaubt es den Liganden die [Mg₈H₁₀]-Einheit nach außen hin fast vollständig abzuschirmen. Besonders gut ist dies im Kalottenmodell zu sehen (Abbildung 9-5a).

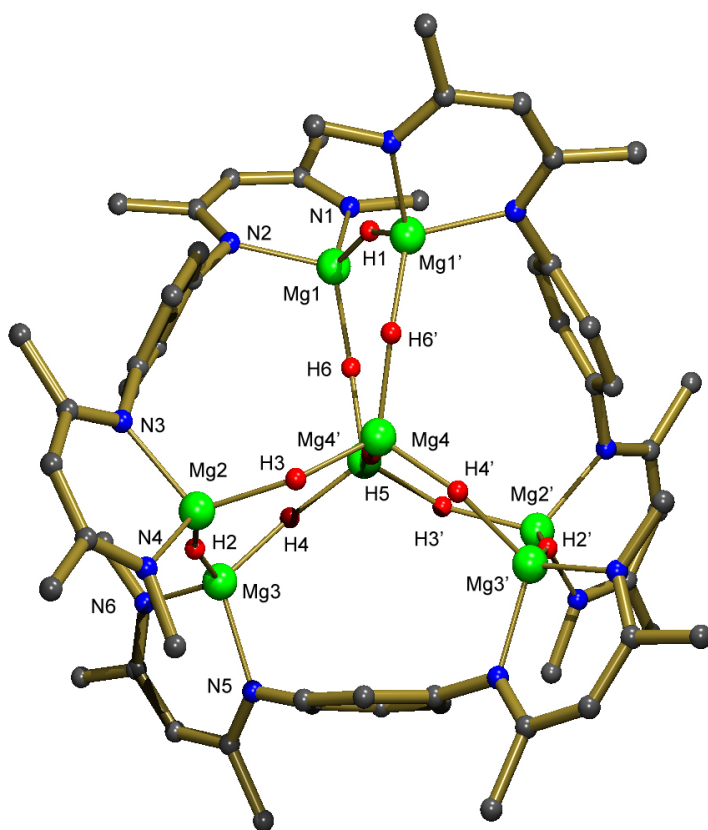


Abbildung 9-4: Kristallstruktur von **PARA**₃-[Mg₈H₁₀]. Nur eines der beiden unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit ist gezeigt. Alle Wasserstoffatome, mit Ausnahme der Hydrid-Liganden und die DIPP-Gruppen der DIPP-nacnac-Liganden werden zur besseren Übersicht nicht gezeigt. Die kristallographische *C*₂-Achse verläuft vertikal durch H1 und H5, sowie durch den Arylring des untersten **PARA**-Liganden (Symmetrieoperation: $X' = 2 - x, y, 1 - z$).

Abbildung 9-5b zeigt noch einmal das [Mg₈H₁₀]-Schaufelrad. Hier wird deutlich, dass es zwei unterschiedliche Positionen für die acht Magnesium-Ionen gibt. Die sechs äußeren Magnesium-Ionen (Mg_a) werden von zwei Stickstoffatomen und zwei Hydrid-Liganden koordiniert, die beiden inneren (Mg_b) von vier Hydrid-Liganden. Die Magnesium-Ionen sind über Mg–(H)–Mg-Brücken miteinander verbunden. Dabei

gibt es für die zehn Hydrid-Liganden drei unterschiedliche Positionen: Drei der Hydrid-Ionen (H_a) verbrücken die äußeren Magnesium-Ionen, sechs Hydrid-Liganden (H_b) sind zwischen den äußeren (Mg_a) und inneren (Mg_b) Magnesium-Ionen angeordnet und ein Hydrid-Ion (H_c) verknüpft die beiden inneren Magnesium-Ionen (Mg_b).

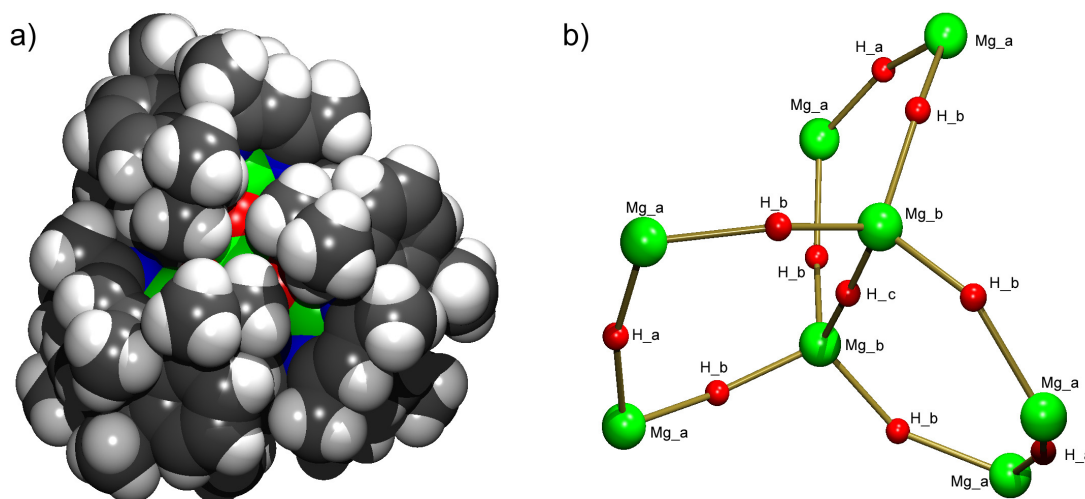


Abbildung 9-5: a) Kalottenmodell von $PARA_3-[Mg_8H_{10}]$ (Farbkodierung: C = dunkelgrau; H = weiß; Mg = grün; N = blau; Hydrid-Ligand = rot). b) $[Mg_8H_{10}]$ -Cluster im Zentrum des Moleküls. Zur Vereinfachung sind die Hydrid-Liganden und Magnesium-Ionen entsprechend eines idealen C_3 -symmetrischen Moleküls benannt. Es gibt drei unterschiedliche Hydridpositionen (H_a , H_b , und H_c) und zwei Positionen für Magnesium (Mg_a und Mg_b).

$PARA_3-[Mg_8H_{10}]$ weist Ähnlichkeiten mit einem inversen Kronenether auf, d. h. mit einem positiv geladenem Metallacyclus, der ein Anion umschließt. Der inverse Kronenether besteht dabei aus den drei $PARA-Mg_2$ -Einheiten, die durch die äußeren Hydride (H_a) verknüpft werden. Dieser $[(PARA-Mg_2H)_3]^{3+}$ -Ring umgibt ein zentrales $[Mg_2H_7]^{3-}$ -Anion. Dieses Anion besteht aus zwei MgH_4 -Tetraedern, die über eine Ecke verknüpft sind. Die Mg–H-Abstände in $PARA_3-[Mg_8H_{10}]$ liegen im Bereich von 1.72(1) bis 1.90(3) Å. Eine Suche in der Cambridge Crystallographic Database ergab, dass es sich beim zentralen Mg–H-Abstand mit 1.72(1) Å um den kürzesten bis jetzt gefundenen Mg–Hydrid-Abstand handelt. Er ist vergleichbar mit dem theoretisch berechneten Abstand in linearem MgH_2 in der Gasphase (1.718 Å)^[39] und deutlich kürzer als in festem $[MgH_2]_\infty$ (1.95(2) Å), welches Rutilstruktur besitzt.^[40, 41] In diesem sind die Magnesium-Ionen oktaedrisch von sechs Hydrid-Liganden umgeben ($\alpha-MgH_2$).

Des Weiteren ist noch eine Hochdruckmodifikation bekannt (γ -MgH₂), in der die Magnesium-Ionen ebenfalls sechsfach koordiniert sind (Mg–H 1.915(3) Å).^[42] Magnesium-Ionen, die tetraedrisch von vier Hydrid-Liganden koordiniert werden, liegen in Titanocenhydrid-Magnesiumhydrid-Komplexen vor.^[43, 44] In diesen Komplexen kann der Mg–H-Abstand ebenfalls relativ kleine Werte bis zu 1.77(4) Å annehmen.

Tabelle 9-3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) in **PARA**₃-[Mg₈H₁₀] für beide Moleküle der asymmetrischen Einheit (Symmetrieoperation: X' = 2 – x, y, 1 – z).

PARA ₃ -[Mg ₈ H ₁₀]					
Mg1–N1	2.056(2)	Mg3–H2	1.80(4)	Mg3···Mg4'	3.528(1)
	2.045(2)		1.79(3)		3.455(1)
Mg1–N2	2.027(2)	Mg3–H4	1.87(4)	Mg4···Mg4'	3.476(1)
	2.028(2)		1.78(3)		3.426(1)
Mg2–N3	2.037(2)	Mg4–H3	1.77(4)	H1–Mg1–H6	112.0(17)
	2.030(2)		1.77(3)		106.3(18)
Mg2–N4	2.055(2)	Mg4–H4'	1.79(3)	H2–Mg2–H3	108.0(14)
	2.053(2)		1.85(4)		115.4(16)
Mg3–N5	2.039(2)	Mg4–H6'	1.80(2)	H2–Mg3–H4	107.8(16)
	2.026(2)		1.72(3)		112.8(15)
Mg3–N6	2.058(2)	Mg4–H5	1.74(1)	H3–Mg4–H5	104.1(15)
	2.043(2)		1.72(1)		105.2(14)
Mg1–H1	1.83(1)	Mg1···Mg1'	3.585(1)	H3–Mg4–H6'	111.9(14)
	1.80(1)		3.552(1)		118.1(13)
Mg1–H6	1.86(2)	Mg1···Mg4'	3.534(1)	H4–Mg4'–H5	105.0(11)
	1.88(3)		3.507(1)		109.1(14)
Mg2–H2	1.86(4)	Mg2···Mg3	3.619(1)	H4'–Mg4–H6'	116.4(11)
	1.90(3)		3.564(1)		115.5(15)
Mg2–H3	1.89(3)	Mg2···Mg4	3.503(1)	H5–Mg4–H6'	107.5(17)
	1.78(4)		3.458(1)		97.0(20)

Die Struktur von **PARA**₃-[Mg₈H₁₀] macht deutlich wie die Brücke des Liganden die Bildung der Magnesiumhydrid-Cluster beeinflusst. Ist die Brücke wie in **3** nicht vorhanden oder wie in [NN-(MgH)₂]₂ sehr kurz können sich stabile, vierkernige Komplexe bilden. In diesen sind die Magnesium-Ionen auf den Ecken eines, im besten Fall, regelmäßigen Tetraeders angeordnet. Das ist anscheinend eine energetisch günstige

Anordnung. Wird der **PYR**-Ligand eingesetzt, führt dies ebenfalls zu einem vierkernigen Magnesiumhydrid-Komplex, in dem die Magnesium-Ionen eine verzerrt tetraedrische Anordnung zeigen. In Komplexen mit dem **PARA**-Ligand ist die Spannweite der Brücke anscheinend zu groß um vierkernige Verbindungen der Form $[\text{PARA}-(\text{MgH})_2]_2$ zu stabilisieren. Durch den Einbau von zwei Molekülen MgH_2 in $[\text{PARA}-(\text{MgH})_2]_2$ kommt es jedoch zur Ausbildung des sehr stabilen **PARA**₃-[Mg₈H₁₀].

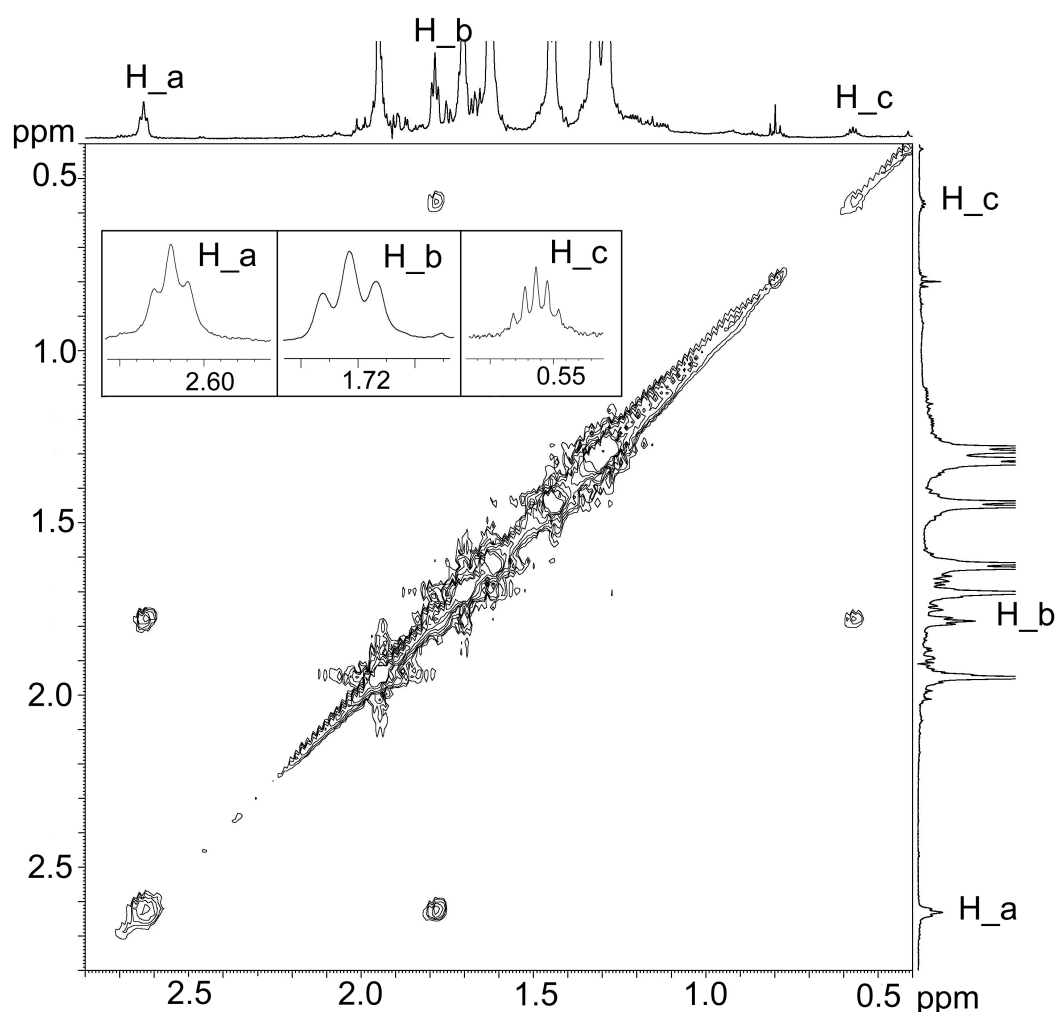


Abbildung 9-6: Ausschnitt aus dem ^1H - ^1H COSY-Spektrum von **PARA**₃-[Mg₈H₁₀] (500 MHz, Toluol-*d*₈, 25 °C).

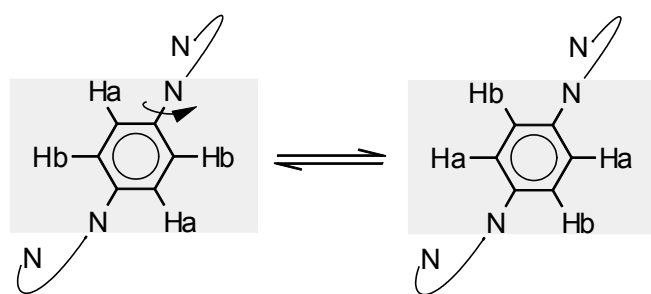
Wie die anderen hier vorgestellten Magnesiumhydrid-Verbindungen ist **PARA**₃-[Mg₈H₁₀] in apolaren Lösungsmitteln löslich, wenn auch nur geringfügig. In Lösung ist es temperaturstabil und zeigt selbst bei hoher Temperatur (180 °C, zwei Tage) keine

Zersetzung. Das ist vor allem dann erstaunlich, wenn man in Betracht zieht, dass theoretische Rechnungen für den Magnesiumhydrid-Cluster Mg_9H_{18} eine H_2 -Desorptionstemperatur von etwa 200 °C vorhersagen.^[22] Um das thermische Verhalten der Verbindung auch im Festkörper zu untersuchen wurden die Kristalle der Verbindung erhitzt. Dabei zeigte sich, dass die Verbindung auch in fester Form sehr stabil ist. Im beobachteten Temperaturbereich (bis 400 °C) konnte kein Schmelzen der Verbindung beobachtet werden. Ab 250 °C ist jedoch eine deutliche Verfärbung der Kristalle sichtbar: Die kristalline Verbindung geht in einen dunkelbraunen, amorphen und in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Feststoff über, der nicht weiter charakterisiert werden konnte.

Von **PARA**₃-[Mg_8H_{10}] konnte in aromatischen Lösungsmitteln ein ^1H NMR-Spektrum aufgenommen werden. Die Signale deuten darauf hin, dass die Struktur des Festkörpers auch in Lösung beibehalten wird. Die Liganden zeigen nur ein Set von Signalen: Den *i*-Pr-Einheiten der DIPP-Gruppen des Liganden konnten vier Dubletts und zwei Septetts zugeordnet werden. Die Protonen der 1,4-Phenylenbrücke zeigen zwei breite Signale bei 5.81 und 6.25 ppm. Im ^1H NMR-Spektrum sind drei unterschiedliche Signale zu erkennen, die den unterschiedlichen Hydridpositionen H_a, H_b und H_c zugeordnet werden können (Abbildung 9-6). Zwischen den Hydrid-Liganden lässt sich schon bei Raumtemperatur eine $^2\text{J}(\text{H},\text{H})$ -Kopplung beobachten. Die drei äußeren Hydrid-Liganden H_a zeigen ein Triplett ($^2\text{J}(\text{H},\text{H}) = 5.2$ Hz) bei 2.62 ppm, durch Kopplung mit jeweils zwei H_b-Liganden. Die H_b-Liganden zeigen ein Hochfeld-verschobenes, breites Signal mit Tripplettform bei 1.72 ppm. Es entsteht durch Kopplung zu einem H_a-Liganden und dem zentralen Hydrid-Liganden H_c. Das zentrale Hydrid H_c zeigt schließlich, entsprechend der Kopplung mit sechs chemisch äquivalenten ^1H Kernen, ein Septett bei 0.56 ppm ($^2\text{J}(\text{H},\text{H}) = 4.5$ Hz). Dieses Signal liegt weit außerhalb des bisher beobachteten Bereichs von Mg–H-Signalen in molekularen Magnesiumhydrid-Komplexen (4.03 ppm in **2**^[6] bis 2.56 ppm in **3**^[8]). Die starke Hochfeld-Verschiebung ist ein Indiz dafür, dass H_c eine hohe negative Ladung trägt, die den Kern effizient abschirmt. Die Kopplung der Hydrid-Liganden wurde auch im ^1H - ^1H COSY-Spektrum nachgewiesen und bestätigt die Zuordnung der Signale (Abbildung 9-6).

In Toluol-*d*₈ können selbst bei Temperaturen von 100 °C keine Austauschprozesse der Hydrid-Liganden untereinander beobachtet werden. Selbst die $^2\text{J}(\text{H},\text{H})$ -Kopplungen der

Hydridsignale sind noch deutlich erkennbar. Nur die Signale der 1,4-Phenylenbrücke des Liganden koaleszieren bei 60 °C. Bei der hier beobachteten Dynamik handelt es sich vermutlich um eine Drehung um die N–Aryl-Bindungsachse. Die schraubensymmetrische Ligandenanordnung erzeugt zwei unterschiedliche Protonen Ha und Hb an der 1,4-Phenylenbrücke. Durch eine Drehung um die N–Aryl-Bindungsachse tauschen die Protonen ihre Position (Schema 9-6). Das Auftreten von Koaleszenz im Ligandengerüst, aber nicht in der $[\text{Mg}_8\text{H}_{10}]$ -Einheit, zeigt wie stabil diese zentrale Einheit ist.



Schema 9-6: Vereinfachte Darstellung der schraubensymmetrisch angeordneten **PARA**-Liganden in **PARA**₃- $[\text{Mg}_8\text{H}_{10}]$. Die Rotation um die N-Aryl-Achse führt zum Austausch der Protonen Ha und Hb.

9.5 Zusammenfassung

Durch die Reaktion von *n*-Butylmagnesium-Vorstufen mit Phenylsilan konnten mehrkernige Magnesiumhydrid-Cluster sehr einfach hergestellt werden. Mit dem N–N-verknüpften Ligandensystem war es möglich, neben der *n*-Butylmagnesium-Vorstufe $\text{NN-}[\text{Mg}(n\text{-Bu})]_2$ und dem Magnesiumhydrid-Cluster $[\text{NN-(MgH)}_2]_2$, auch ein Zwischenprodukt der Reaktion zu isolieren: $[\text{NN-Mg}_2(n\text{-Bu)H}]_2$. Die strukturelle Charakterisierung dieses Zwischenprodukts ermöglichte Einblicke in den Bildungsmechanismus der Magnesiumhydrid-Cluster. Die Magnesiumhydrid-Cluster kristallisieren als vierkernige Komplexe, die von den Bis- β -diketiminat-Liganden nach außen abgeschirmt werden. Das Magnesiumhydrid $[\text{NN-(MgH)}_2]_2$ besitzt auf den Ecken eines Tetraeders liegende Magnesium-Ionen mit verbrückend angeordneten Hydrid-Liganden. Die Kristallstruktur von $[\text{NN-(MgH)}_2]_2$ ist chiral, da die NN-Liganden axial chiral sind und dieselbe Chiralität aufweisen. Im Molekül gibt es zwei chemisch nicht äquivalente Hydridpositionen. Die Struktur der Verbindung wird wahrscheinlich in Lösung

beibehalten. Beim Abkühlen konnte im ^1H NMR-Spektrum von $[\text{NN}-(\text{MgH})_2]_2$ zwischen den Hydrid-Liganden $^2\text{J}(\text{H},\text{H})$ -Kopplungen beobachtet werden. Die Struktur der Magnesiumhydrid-Cluster lässt sich durch die Wahl der Liganden beeinflussen. Während mit dem N–N-verknüpften und dem 2,6-pyridylen-verbrückten Liganden Komplexe mit einer $[\text{Mg}_4\text{H}_4]$ -Einheit entstehen, führt der Einsatz des **PARA**-Liganden zu einer Verbindung mit einer neuen Komplexstruktur (**PARA**₃- $[\text{Mg}_8\text{H}_{10}]$).

PARA₃- $[\text{Mg}_8\text{H}_{10}]$ stellt den größten bis jetzt synthetisierten molekularen Magnesiumhydrid-Cluster dar. Formal sind hier zwei MgH_2 -Einheiten in das achtkernige Zentrum der Verbindung eingebaut worden. Die zentrale $[\text{Mg}_8\text{H}_{10}]$ -Einheit besitzt eine Schaufelradstruktur, mit drei unterschiedlichen Hydridpositionen. Diese Struktur wird ebenfalls in Lösung beibehalten. Im ^1H NMR-Spektrum können ebenfalls $^2\text{J}(\text{H},\text{H})$ -Kopplungen zwischen den Hydrid-Liganden beobachtet werden. Die Verbindung ist im Festkörper und in Lösung sehr stabil. Besonders erstaunlich ist, dass sogar bei 100 °C kein Austausch der Hydrid-Liganden auf der NMR-Zeitskala beobachtet werden kann.

9.6 Experimenteller Teil

Die folgenden Ausgangsmaterialien wurden durch die Synthese gemäß den entsprechenden Literaturvorschriften erhalten: **NN**- $[\text{Mg}(n\text{-Bu})]_2$ und **PYR**- $[\text{Mg}(n\text{-Bu})]_2$.^[23]

Synthese von $[\text{NN-Mg}_2(n\text{-Bu})\text{H}]_2$: Eine Lösung von **NN**- $[\text{Mg}(n\text{-Bu})]_2$ (240 mg, 0.355 mmol) und Phenylsilan (38 mg, 0.351 mmol) in 8 mL Toluol wurde für eine Stunde auf 60 °C erhitzt. Anschließend wurde das Volumen der Reaktionslösung durch Anlegen eines Vakuums auf etwa 1 mL eingengt und die konzentrierte Lösung langsam auf –27 °C gekühlt. Dadurch konnten gelbe Blöcke von $[\text{NN-Mg}_2(n\text{-Bu})\text{H}]_2$ erhalten werden. Ausbeute: 90 mg, 0.068 mmol, 41 %. Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{76}\text{H}_{116}\text{Mg}_4\text{N}_8$, C_6H_6 ($M = 1317.12$): C 73.67, H 9.44; gefunden C 73.13, H 9.18. ^1H NMR (300 MHz, $[\text{Benzol-}d_6]$, 20 °C): $\delta = -0.44$ (t, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 9.4$ Hz, 4H, *n*-Bu), 0.14–0.30 (m, 4H, *n*-Bu), 0.48 (t, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.1$ Hz, 6H, *n*-Bu), 0.71 (m, 2H, *n*-Bu), 1.05 (m, 2H, *n*-Bu), 1.18 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.8$ Hz, 12H, *i*-Pr), 1.22 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.8$ Hz, 12H, *i*-Pr), 1.31 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.7$ Hz, 12H, *i*-Pr), 1.49 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.8$ Hz, 12H, *i*-Pr), 1.74 (s, 12H, Me Rückgrat), 1.91 (s, 12H, Me Rückgrat), 3.21–3.31 (m, 4H, *i*-Pr), 3.59 (s,

2H, MgH), 4.66 (s, 2H, H Rückgrat), 7.05-7.16 (m, 12H, Aryl). ^{13}C NMR (75 MHz, [THF- d_8], 20 °C): 6.3 (*n*-Bu), 14.0 (*n*-Bu), 21.0 (Me Rückgrat), 24.7 (Me Rückgrat), 24.7 (*i*-Pr), 24.8 (*i*-Pr), 25.3 (*i*-Pr), 25.6 (*i*-Pr), 28.4 (*i*-Pr), 29.5 (*n*-Bu), 29.8 (*i*-Pr), 30.3 (*n*-Bu), 92.5 (Rückgrat), 124.5 (Aryl), 124.9 (Aryl), 125.6 (Aryl), 142.9 (Aryl), 143.2 (Aryl), 146.9 (Aryl), 166.3 (Rückgrat), 167.5 (Rückgrat).

Synthese von [NN-(MgH) $_2$] $_2$: NN-[Mg(*n*-Bu)] $_2$ (400 mg, 0.592 mmol) wurde zusammen mit Phenylsilan (170 mg, 1.571 mmol) in 10 mL Toluol gelöst und die Reaktionsmischung für 48 Stunden bei 80 °C gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand in 5 mL Hexan gelöst. Beim langsamen Abkühlen dieser Lösung auf -27 °C konnten gelbe, tetraedrische Kristalle erhalten werden. Ausbeute: 150 mg, 0.133 mmol 48 %. Elementaranalyse (%) berechnet für C₆₈H₁₀₀Mg₄N₈ (*M* = 1126.80): C 72.48, H 8.95; gefunden C 73.36, H 8.13. Schmelzpunkt: 289.0 °C. ^1H NMR (300 MHz, [Benzol- d_6], 20 °C): δ = 0.80 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})$ = 6.8 Hz, 6H, *i*-Pr), 1.16 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 6H, *i*-Pr), 1.31 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 6H, *i*-Pr), 1.33 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})$ = 6.8 Hz, 6H, *i*-Pr), 1.61 (s, 6H, Me Rückgrat), 1.78 (s, 6H, Me Rückgrat), 2.85 (br, 1H, MgH), 3.06 (sept, $^3\text{J}(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 2H, *i*-Pr), 3.31 (sept, $^3\text{J}(\text{H,H})$ = 6.8 Hz, 2H, *i*-Pr), 3.50 (br, 1H, MgH), 4.53 (s, 2H, H Rückgrat), 7.02-7.14 (m, 6H, Aryl). ^{13}C NMR (75 MHz, [Benzol- d_6], 20 °C): 20.8 (Me Rückgrat), 23.7 (*i*-Pr), 23.8 (*i*-Pr), 24.5 (*i*-Pr), 24.6 (*i*-Pr), 26.3 (Me Rückgrat), 28.6 (*i*-Pr), 28.8 (*i*-Pr), 91.7 (Rückgrat), 124.0 (Aryl), 124.1 (Aryl), 125.7 (Aryl), 143.0 (Aryl), 143.0 (Aryl), 144.7 (Aryl), 167.2 (Rückgrat), 168.1 (Rückgrat).

Synthese von [PYR-(MgH) $_2$] $_2$: Eine Lösung von Phenylsilan (90 mg, 0.832 mmol) und PYR-[Mg(*n*-Bu)] $_2$ (300 mg, 0.398 mmol) in 6 mL Benzol wurde für drei Tage auf 60 °C erhitzt. Dann wurde das Lösungsmittel evaporiert und der Rückstand in 2 mL Hexan gelöst. Aus dieser Lösung fielen nach zwei Tagen bei 20 °C gelbe Kristalle aus. Ausbeute: 138 mg, 0.108 mmol, 54 %. Elementaranalyse (%) berechnet für C₇₈H₁₀₆Mg₄N₁₀ (*M* = 1280.97): C 73.14, H 8.34; gefunden C 73.36, H 8.38. Schmelzpunkt: 230.0 °C. ^1H NMR (300 MHz, [Benzol- d_6], 20 °C): δ = 0.96 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})$ = 6.8 Hz, 12H, *i*-Pr), 1.16 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 12H, *i*-Pr), 1.57 (s, 6H, Me Rückgrat), 1.82 (s, 6H, Me Rückgrat), 2.88 (s, 2H, MgH), 3.14 (sept, $^3\text{J}(\text{H,H})$ = 6.8 Hz, 4H, *i*-Pr), 4.79 (s, 2H, H Rückgrat), 6.12 (d, $^3\text{J}(\text{H,H})$ = 7.9 Hz, 2H, Aryl), 6.99-7.03 (m, 6H, Aryl), 7.03 (t, $^3\text{J}(\text{H,H})$ = 7.9 Hz, 1H, Aryl). ^{13}C NMR (75 MHz, [Benzol- d_6], 20 °C):

24.6 (Me Rückgrat), 24.6 (*i*-Pr), 24.7 (Me Rückgrat), 25.0 (*i*-Pr), 28.6 (*i*-Pr), 99.7 (Rückgrat), 111.3 (Aryl), 124.1 (Aryl), 125.7 (Aryl), 138.1 (Aryl), 142.4 (Aryl), 146.1 (Aryl), 162.5 (Aryl), 164.0 (Aryl), 170.8 (Rückgrat).

PARA₃-[Mg₈H₁₀]: Der Ligand **PARA-H₂** (1.000 g, 1.69 mmol) wurde langsam zu 4.5 mL (4.50 mmol) einer 1M Lösung von Mg(*n*-Bu)₂ in Heptan gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktion eine Stunde weitergerührt und dann das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde zusammen mit Phenylsilan (1.100 g, 10.16 mmol) in 8.0 mL Benzol aufgenommen und die Lösung drei Tage auf 60 °C erhitzt. Dabei bildeten sich große, gelbe Blöcke von **PARA₃-[Mg₈H₁₀]**. Ausbeute: 505 mg, 0.26 mmol, 46 %. Elementaranalyse (%) berechnet für C₁₁₈H₁₆₂Mg₈N₁₂ (*M* = 1943.07): C 75.32, H 8.32; gefunden C 75.40, H 8.45. Schmelzpunkt: >350.0 °C. ¹H NMR (300 MHz, [Benzol-*d*₆], 20 °C): δ = 0.56 (d, ²J(H,H) = 4.5 Hz, 1H, H_c), 1.27 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 18H, *i*-Pr), 1.31 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 18H, *i*-Pr), 1.40 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 18H, *i*-Pr), 1.57 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 18H, *i*-Pr), 1.66 (s, 18H, Me Rückgrat), 1.72 (dd, ²J(H,H) = 4.5 Hz, ²J(H,H) = 5.2 Hz, 6H, H_b), 1.94 (s, 18H, Me Rückgrat), 2.62 (t, ²J(H,H) = 5.2 Hz, 3H, H_a), 3.38 (sept, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 6H, *i*-Pr), 3.54 (sept, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 6H, *i*-Pr), 4.76 (s, 6H, H Rückgrat), 5.81 (br, 6H, Phenylenbrücke), 6.25 (br, 6H, Phenylenbrücke), 7.12-7.24 (m, 18H, Aryl)). ¹³C NMR (Daten ermittelt aus 2D NMR Spektren, 75 MHz, [Toluol-*d*₈], 20 °C): 22.4 (Me Rückgrat), 24.0 (Me Rückgrat), 24.0 (*i*-Pr), 24.0 (*i*-Pr), 25.1 (*i*-Pr), 25.3 (*i*-Pr), 27.9 (*i*-Pr), 28.5 (*i*-Pr), 94.2 (Rückgrat), 124.5 (Aryl), 124.6 (Aryl), 125.1 (Aryl), 125.2 (Aryl), 125.4 (Aryl), 125.4 (Aryl), 142.8 (Aryl), 143.0 (Aryl), 145.7 (Aryl), 145.8 (Aryl), 162.5 (Aryl), 165.5 (Rückgrat), 168.0 (Rückgrat).

Kristallstrukturanalyse von NN-[Mg(*n*-Bu)]₂: Ein fehlgeordnetes Hexanmolekül befand sich in der Einheitszelle und wurde durch die SQUEEZE-Funktion entfernt. Die H-Atome konnten in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und isotrop verfeinert werden.

Kristallstrukturanalyse von [NN-Mg₂(*n*-Bu)H]₂: Ein Molekül Benzol befand sich in der Einheitszelle zur besseren Übersicht wurde es in Abbildung 9-1b nicht gezeigt. Alle H-Atome, mit Ausnahme der H-Atome an einer der CH₃-Gruppen einer *i*-Pr-Einheit,

konnten in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und isotrop verfeinert werden. Der Rest wurde auf berechnete, ideale Positionen gesetzt.

Kristallstrukturanalyse von [NN-(MgH)₂]₂: Alle H-Atome konnten in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und isotrop verfeinert werden. In der asymmetrischen Einheit befinden sich fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle. Die gefundenen Löcher mit insgesamt 798 Å³ Volumen wurden homogen mit 185 Elektronen aufgefüllt. Dies entspricht etwa vier Benzolmolekülen, die mit der SQUEEZE-Funktion entfernt wurden. Der Flack-Parameter ließ sich zu 0.23(15) verfeinern.

Kristallstrukturanalyse von [PYR-(MgH)₂]₂: Zwei fehlgeordnete Benzolmoleküle befindet sich in der Einheitszelle und wurden durch die SQUEEZE-Funktion entfernt. Alle H-Atome, mit Ausnahme der H-Atome einer *i*-Pr-Einheit des Liganden, konnten in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und isotrop verfeinert werden. Der Rest wurde auf berechnete, ideale Positionen gesetzt.

Kristallstrukturanalyse von PARA₃-[Mg₈H₁₀]: In der asymmetrischen Einheit befanden sich zwei halbe PARA₃-[Mg₈H₁₀] Moleküle, die C₂-Symmetrie besitzen. 3.5 fehlgeordnete Benzolmoleküle befinden sich in der asymmetrischen Einheit und wurden durch die SQUEEZE-Funktion entfernt. Alle H-Atome, mit Ausnahme der Hydrid-Liganden, wurden auf berechnete, ideale Positionen gesetzt. Die Hydrid-Liganden konnten in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und isotrop verfeinert werden.

Die Kristallstrukturdaten der Komplexe sind in Tabelle 9-4 angegeben.

Tabelle 9-4: Kristallstrukturdaten der Verbindungen.

Verbindung	NN -[Mg(<i>n</i> -Bu)] ₂	[NN -Mg ₂ (<i>n</i> -Bu)H] ₂	[NN -(MgH) ₂] ₂
Formel	C ₈₄ H ₁₃₂ Mg ₄ N ₈	C ₇₆ H ₈₁₆ Mg ₄ N ₈ , C ₆ H ₆	C ₆₈ H ₁₀₀ Mg ₄ N ₈
<i>M</i>	1351.22	1317.12	1126.80
Größe (mm ³)	0.2 x 0.2 x 0.4	0.3 x 0.4 x 0.4	0.3 x 0.4 x 0.4
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	tetragonal
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2	<i>P</i> -4 _n 2
<i>a</i> (Å)	16.1262(9)	18.8107(11)	13.931(4)
<i>b</i> (Å)	29.5453(16)	19.2428(12)	13.931(4)
<i>c</i> (Å)	18.5877(10)	10.8828(7)	20.519(6)
α	90	90	90
β	90	90	90
γ	90	90	90
<i>V</i> (Å ³)	8856.2(8)	3939.3(4)	3982(2)
<i>Z</i>	4	2	2
ρ (g.cm ⁻³)	1.013	1.110	0.94 ^a
μ (MoK α) (mm ⁻¹)	0.084	0.093	0.083
<i>T</i> (°C)	–150	–150	–150
θ (max)	24.8	28.3	28.3
Refl. total, unanständig	42126, 7559	47729, 9754	32389, 4871
<i>R</i> _{int}	0.056	0.028	0.043
Gef. Refl. (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	5203	8393	4063
Parameter	697	657	281
<i>R</i> ₁	0.0514	0.0367	0.0344
<i>wR</i> ₂	0.1487	0.0930	0.0874
GOF	1.06	1.03	1.03
min/max Rest e-Dichte (e.Å ⁻³)	–0.36/0.32	–0.27/0.41	–0.12/0.14

^aDie berechnete Dichte ist durch kokristallisiertes Lösungsmittel, welches mit der SQUEEZE-Funktion in PLATON entfernt wurde, zu niedrig.

Tabelle 9-4: Kristallstrukturdaten der Verbindungen.

Verbindung	[PYR -(MgH) ₂] ₂	PARA ₃ -[Mg ₈ H ₁₀]
Formel	C ₇₈ H ₁₀₆ Mg ₄ N ₁₀	C ₁₃₉ H ₁₈₃ Mg ₈ N ₁₂
<i>M</i>	1280.97	2216.46
Größe (mm ³)	0.1 x 0.2 x 0.3	0.2 x 0.4 x 0.4
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2
<i>a</i> (Å)	24.0463(16)	17.6038(18)
<i>b</i> (Å)	15.4013(10)	29.735(3)
<i>c</i> (Å)	22.4206(15)	26.584(3)
α	90	90
β	103.909(4)	95.057(5)
γ	90	90
<i>V</i> (Å ³)	8059.9(9)	13861(3)
<i>Z</i>	4	4
ρ (g·cm ⁻³)	1.056	0.945 ^a
μ (MoK α) (mm ⁻¹)	0.090	0.093
<i>T</i> (°C)	–150	–150
θ (max)	25.8	25.4
Refl. total, unabhängig	83576, 15303	62400, 24569
<i>R</i> _{int}	0.077	0.032
Gef. Refl. (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	8794	20482
Parameter	1228	1327
<i>R</i> ₁	0.0487	0.0415
<i>wR</i> ₂	0.1165	0.1043
GOF	0.094	1.05
min/max Rest e-Dichte (e·Å ⁻³)	–0.24/0.43	–0.26/0.58

^aDie berechnete Dichte ist durch kokristallisiertes Lösungsmittel, welches mit der SQUEEZE-Funktion in PLATON entfernt wurde, zu niedrig.

9.7 Literaturangaben

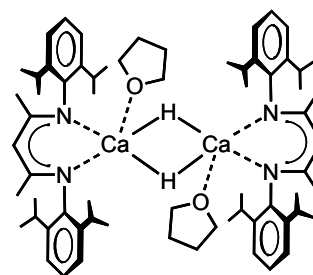
- [1] Z. Xiong, C. K. Yong, G. Wu, P. Chen, W. Shaw, A. Karkamkar, T. Autrey, M. O. Jones, S. R. Johnson, P. P. Edwards, W. I. F. David, *Nature Materials* **2008**, 7, 138.
- [2] H. V. K. Diyabalanage, R. P. Shrestha, B. L. Scott, T. A. Semelsberger, M. E. Bowden, B. L. Davis, A. K. Burrell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 119, 9153.
- [3] D. Y. Kim, N. J. Singh, H. M. Lee, K. S. Kim, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 5598.
- [4] T. B. Lee, M. L. McKee, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 7564.
- [5] S. Harder, J. Brettar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3474.
- [6] S. P. Green, A. Stasch, C. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9079.
- [7] M. M. Michalczyk, *Organometallics* **1992**, 11, 2307.
- [8] M. Arrowsmith, M. S. Hill, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4013.
- [9] D. V. Graham, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, *Acta Cryst.* **2006**, C62, m366.
- [10] P. C. Andrikopoulos, D. R. Armstrong, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, R. B. Rowlings, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3354.
- [11] D. J. Gallagher, K. W. Henderson, A. R. Kennedy, C. T. O'Hara, R. E. Mulvey, R. B. Rowlings, *Chem. Commun.* **2002**, 376.
- [12] S. Harder, J. Spielmann, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 8928.
- [13] F. Buch, J. Brettar, S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 118, 2807.
- [14] J. Spielmann, F. Buch, S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9434.
- [15] S. A. Shelvin, Z. X. Guo, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 211.
- [16] H. Imamura, T. Nobunaga, M. Kawahigashi, S. Tsuchiya, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2509.
- [17] A. Reiser, B. Bogdanovic, K. Schlichte, *Int. J. Hydrogen Energy* **2000**, 25, 425.
- [18] B. Bogdanovic, A. Ritter, B. Spliethoff, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, 29, 223.
- [19] F. Schüth, B. Bogdanovic, Felderhoff, *Chem. Commun.* **2004**, 2249.
- [20] J. F. Stampfer Jr., C. E. Holley Jr., J. F. Suttle, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 3504.
- [21] W. Grochala, P. P. Edwards, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1283.
- [22] R. W. P. Wagemans, J. H. van Lenthe, P. E. de Jongh, A. J. van Dillen, K. P. de Jong, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 16675.
- [23] D. F.-J. Piesik, *Doktorarbeit*, Universität Duisburg-Essen, Essen, Germany, **2010**.
- [24] N. H. Martin, N. W. Allen III, J. C. Moore, *J. Mol. Graphics Mod.* **2000**, 18, 243.
- [25] D. G. Gusev, H. Berke, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1143.
- [26] D. M. Heinekey, J. M. Millar, T. F. Koetzle, N. G. Payne, K. W. Zilm, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 909.
- [27] A. Antinolo, B. Chaudret, G. Commenges, M. Fajardo, F. Jalon, R. H. Morris, A. Otero, C. T. Schweltzer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1210.
- [28] D. G. Gusev, R. Kuhlmann, G. Sini, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2685.
- [29] A. Jarid, M. Moreno, A. Lledós, J. M. Lluch, J. Bertrán, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1069.
- [30] W. Uhl, L. Cuypers, R. Graupner, J. Molter, A. Vester, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 607.
- [31] C. Cui, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Organometallics* **1999**, 18, 5120.
- [32] T. Bauer, S. Schulz, M. Nieger, U. Kessler, *Organometallics* **2003**, 22, 3134.
- [33] M. Veith, P. König, A. Rammo, V. Huch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5968.

- [34] S. Halut-Desportes, *Acta Cryst.* **1977**, B33, 599.
- [35] H. M. El-Kaderi, A. Xia, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Organometallics* **2004**, 23, 3488.
- [36] A. J. De Koning, P. H. M. Budzelaar, B. G. K. van Aarssen, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 217, C1.
- [37] A. J. De Koning, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 186, 159.
- [38] A. J. De Koning, P. H. M. Budzelaar, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 199, 153.
- [39] J. A. Pople, B. T. Luke, M. J. Frisch, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1985**, 89, 2198.
- [40] F. H. Ellinger, C. E. Holley Jr., B. B. McInteer, D. Pavone, R. M. Potter, E. Staritzky, W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 2647.
- [41] W. H. Zachariasen, C. E. Holley Jr., J. F. Stamper Jr., *Acta Cryst.* **1963**, A 16, 352.
- [42] M. Bortz, B. Bertheville, G. Böttger, K. Yvon, *J. Alloys Comp.* **1999**, 287, L4.
- [43] S. I. Troyanov, V. Varga, K. Mach, *Chem. Commun.* **1993**, 1174.
- [44] R. Gyepes, K. Mach, I. Císařová, J. Loub, J. Hiller, P. Šindelář, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 497, 33.

10 Zusammenfassung

10.1 Neue katalytische Anwendungen von molekularen Calcium-Verbindungen

In dieser Arbeit wurde die Reaktivität von kohlenwasserstofflöslichen, molekularen Calcium-Verbindungen untersucht. Dabei konnten neue katalytische Anwendungen für Calcium-Verbindungen gefunden werden. Der Komplex **1** diente dabei als Modellsystem, an dem die Calciumhydrid-Reaktivität durch stöchiometrische Reaktionen auf molekularer Ebene analysiert werden konnte (Schema 10-1).



Schema 10-1: Strukturformel von **1**.

10.1.1 Calcium-vermittelte Hydroborierung von Alkenen mit Catecholboran

Die Hydroborierung von Alkenen mit Catecholboran konnte Calcium-vermittelt bei milden Bedingungen durchgeführt werden. Dabei induzierte die Calcium-Verbindung den Zerfall von Catecholboran zu BH_3 , welches dann die eigentliche aktive Spezies war und ohne Beteiligung des Metalls an das Alken addierte. Der Zerfall von Catecholboran konnte durch NMR-spektroskopische Methoden eingehend untersucht werden.

Zusätzlich konnten die zwei neuartigen Calciumborat-Komplexe $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaBH}_4(\text{THF})_2$ und $[(\text{DIPP-nacnac})\text{CaH}_2\text{B}(\text{Pin})]_3$ durch stöchiometrische Reaktionen von **1** mit Boranen dargestellt und strukturell charakterisiert werden.

10.1.2 Reduktionen von Ketonen: Stöchiometrische Reaktionen und katalytische Hydrosilylierung

Die stöchiometrischen Reaktionen von Ketonen mit **1** verliefen schnell und vollständig jedoch teilweise mit geringer Chemoselektivität. Die Additionsprodukte des Hydrids an verschiedene Ketone konnten zwar in den meisten Fällen dargestellt und strukturell charakterisiert werden, in Reaktionen von **1** mit Ketonen, welche ein α -ständiges

Wasserstoffatom besitzen, fand jedoch auch zu einem beträchtlichen Teil die Bildung von Calciumenolat-Komplexen statt.

Die katalytische Hydrosilylierung von Ketonen mit **1** als Katalysator verlief selektiver. Als Hauptprodukt entstand unabhängig vom eingesetzten Silan/Keton-Verhältnis ein Di(alkoxy)silan $[\text{PhHSi}(\text{OR})_2]$. Enoxy-Reste waren dabei nur zu einem sehr geringen Teil in den Produkten vorhanden. Diese unterschiedlichen Chemoselektivitäten legten nahe, dass die Addition eines Calciumhydrids an die $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe kein Schritt im Mechanismus der Hydrosilylierung der Ketone ist und die Reaktion eher über hypervalente Silizium-Komplexe als katalytisch aktive Spezies verläuft.

10.1.3 Frühe Hauptgruppenmetall-Katalysatoren für die Hydrogenierung von Alkenen mit H_2

Es konnte gezeigt werden, dass frühe Hauptgruppenmetall-Komplexe und insbesondere molekulare Calcium-Verbindungen, Katalysatoren für die Hydrogenierung konjugierter Alkene mit H_2 sein können. Dabei erfolgte die Hydrogenierung mit Erdalkalimetall-Katalysatoren schon bei relativ milden Bedingungen (20 bar H_2 , 20 °C), während Alkalimetall-Katalysatoren einen deutlich höheren Wasserstoffdruck benötigten (100 bar H_2). Obwohl diese Reaktion wahrscheinlich auf konjugierte Alkene beschränkt ist, führte sie vorteilhafterweise ausschließlich zu monohydrogenierten Produkten. Polare Reaktionsbedingungen beschleunigten die Reaktion. Polymerisationsempfindliche Monomere wie Styrol konnten jedoch nur unter unpolaren Bedingungen und durch Erdalkalimetall-Katalysatoren hydrogeniert werden. Die Verwendung von polaren Lösungsmitteln und Alkalimetall-Katalysatoren führte zur Polymerisation der Alkene.

Stöchiometrischen Reaktionen deuteten darauf hin, dass molekulare Metallhydrid-Verbindungen die katalytisch aktiven Spezies sind. Sie addieren in einem ersten Schritt an die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung und bilden Metallalkyl-Komplexe, die dann in der Lage sind heterolytisch H_2 zu spalten.

10.2 Molekulare Metallamidoboran-Komplexe

In dieser Arbeit wurden ligandenstabilisierte Metallamidoboran-Komplexe dargestellt und strukturell untersucht. Diese Verbindungen sind Modellsysteme für Metallamido-

boran-Komplexe der Form $M(\text{NH}_2\text{BH}_3)_n$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, n = 1$; $M = \text{Ca}, n = 2$), die potentielle H_2 -Speichermaterialien darstellen. Um Informationen über die Mechanismen der Wasserstoffabgabe und die entstehenden Produkte zu erhalten, wurde der thermische Zerfall der Komplexe in Lösung untersucht. Durch den Einsatz dieser Modellverbindungen konnten die ersten, gut definierten, dehydrogenierten Zerfallsprodukte kristallisiert und strukturell charakterisiert und dadurch Einblicke in den Mechanismus der H_2 -Freisetzung in Metallamidoboran-Komplexen gewonnen werden.

10.2.1 Calcium-Amidoboran-Wasserstoffspeichermaterialien: Kristallstrukturen von Zerfallsprodukten

Die ersten Calciumamidoboran-Modellsysteme konnten durch Reaktion von **1** mit verschiedenen Ammoniaboranen erhalten und hinsichtlich der thermischen Dehydrogenierung in Lösung untersucht werden. Die Verbindungen setzten in Lösung teilweise schon bei Raumtemperatur Wasserstoff frei und gingen in dehydrogenierte Produkte über, welche isoliert und strukturell charakterisiert werden konnten.

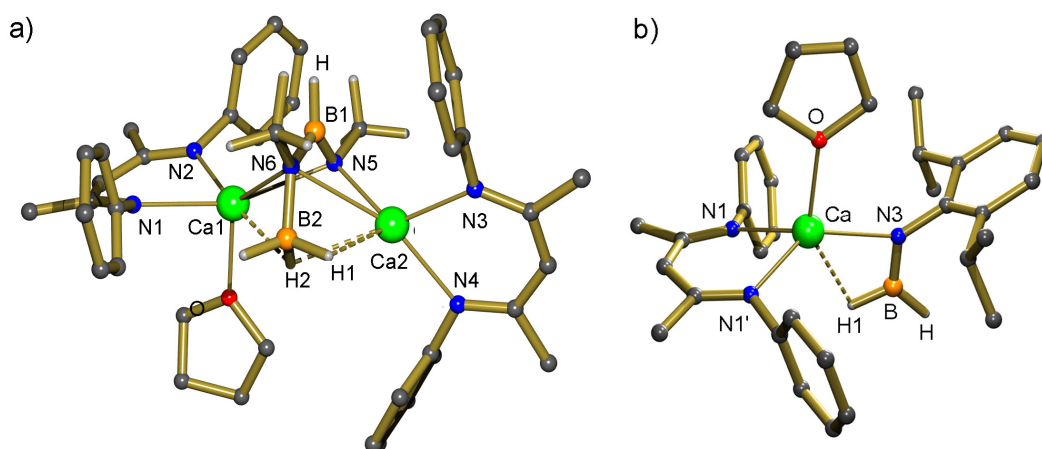


Abbildung 10-1: Kristallstrukturen von **2**(Me) und **3**. Die meisten H-Atome und die *i*-Pr-Gruppen der DIPP-nacnac-Liganden werden nicht gezeigt.

Dabei wirkte sich ein Substituent am N im Amidoboran-Ion stark auf die Zerfallstemperaturen und die entstehenden Produkte aus. Abhängig vom sterischen Einfluss des Substituenten entstanden entweder dimere Verbindungen mit einer dianionischen $[\text{N}(\text{R})\text{--}\text{BH}\text{--}\text{N}(\text{R})\text{--}\text{BH}_3]^{2-}$ -Einheit im Zentrum (**2**(R) mit $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, i\text{-Pr}$), oder ein monomerer Komplex mit einem Borylamid-Ion (**3**) (Abbildung 10-1). Diese

Verbindungen sind die ersten strukturell gut charakterisierten, Zerfallsprodukte von Metallamidoboran-Komplexen.

10.2.2 Synthese und Eigenschaften von Calciumamidoboran-Ammin-Komplexen

Molekulare Calciumamidoboran-Verbindungen mit NH_3 -Liganden konnten als Modellsysteme für das potentielle H_2 -Speichermaterial $\text{Ca}(\text{NH}_2\text{BH}_3)(\text{NH}_3)_2$ synthetisiert und hinsichtlich ihres thermischen Verhaltens untersucht werden. Der Zerfall dieser Metallamidoboran-Ammin-Modellsysteme begann unabhängig vom Substituenten am Amidoboran-Ion bei derselben Temperatur und verlief unsauber, da der DIPP-nacnac-Ligand durch NH_3 protoniert wurde. Zusätzlich konnte während des Zerfalls die Bildung eines unlöslichen, amorphen Niederschlags beobachtet werden. Der Calciumamid-Komplex (**4**), der ebenfalls als Nebenprodukt während des Zerfalls gebildet wurde, konnte isoliert werden (Abbildung 10-2). Es ist möglich, dass Calciumamid-Spezies auch während des Zerfalls von homoleptischem $\text{Ca}(\text{NH}_2\text{BH}_3)(\text{NH}_3)_2$ als Intermediate auftreten.

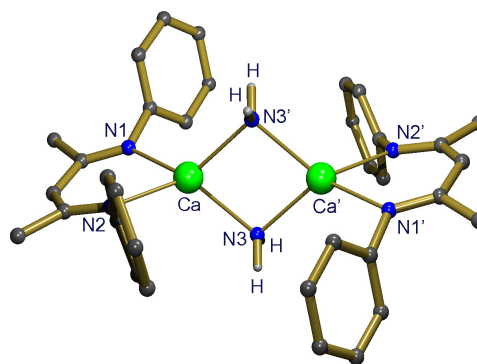


Abbildung 10-2: Kristallstruktur von **4**. Die meisten H-Atome und die *i*-Pr-Gruppen werden nicht gezeigt.

10.2.3 Die Rolle des Metalls bei der thermischen Dehydrogenierung von Metallamidoboran-Komplexen

Um zu klären, welche Rolle das Metall bei der thermischen Dehydrogenierung von Metallamidoboran-Komplexen spielt, wurden Magnesiumamidoboran-Komplexe synthetisiert und das thermische Verhalten der Verbindungen analysiert. Diese Untersuchung zeigte, dass die Magnesium-Verbindungen bei höheren Temperaturen zerfallen als die homologen Calcium-Verbindungen. Im Fall der *i*-Pr-substituierten Verbindung wurden dabei unerwartete Zerfallsprodukte gebildet: $[(\text{DIPP-nacnac})\text{MgH}]_2$ und N,N',N'' -Tris-(*i*-Pr)-Borazin.

Des Weiteren konnte eine Magnesium-katalysierte Darstellungsrouten für das Bis(amino)boran $\text{HB}[\text{NH}(\text{DIPP})]_2$ entwickelt werden, welches durch zweifache Deprotonierung

den neuartigen Bora-Amidinat-Liganden $[\text{N}(\text{DIPP})\text{--BH--N}(\text{DIPP})]^{2-}$ bilden kann. Dieser Ligand ist isolobal zu einem vielseitig verwendbaren Amidinat-Liganden.

Versuche, Metallamidoboran-Komplexe der Metalle Zink und Aluminium zu synthetisieren, führten nicht zu den gewünschten Amidoboran-Verbindungen, sondern zu Metallhydrid-Komplexen. Ausgehend von einer Metallhalogenid-Verbindung und einem Kaliumamidoboran-Komplex konnte eine präparativ nützliche Salzmetatheseroute zur Darstellung der Zinkhydrid-Verbindung $(\text{DIPP-nacnac})\text{ZnH}$ (**4**) entwickelt werden (Abbildung 10-4).

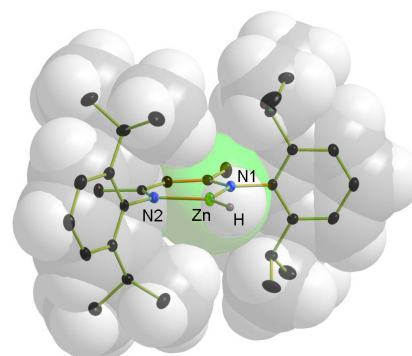
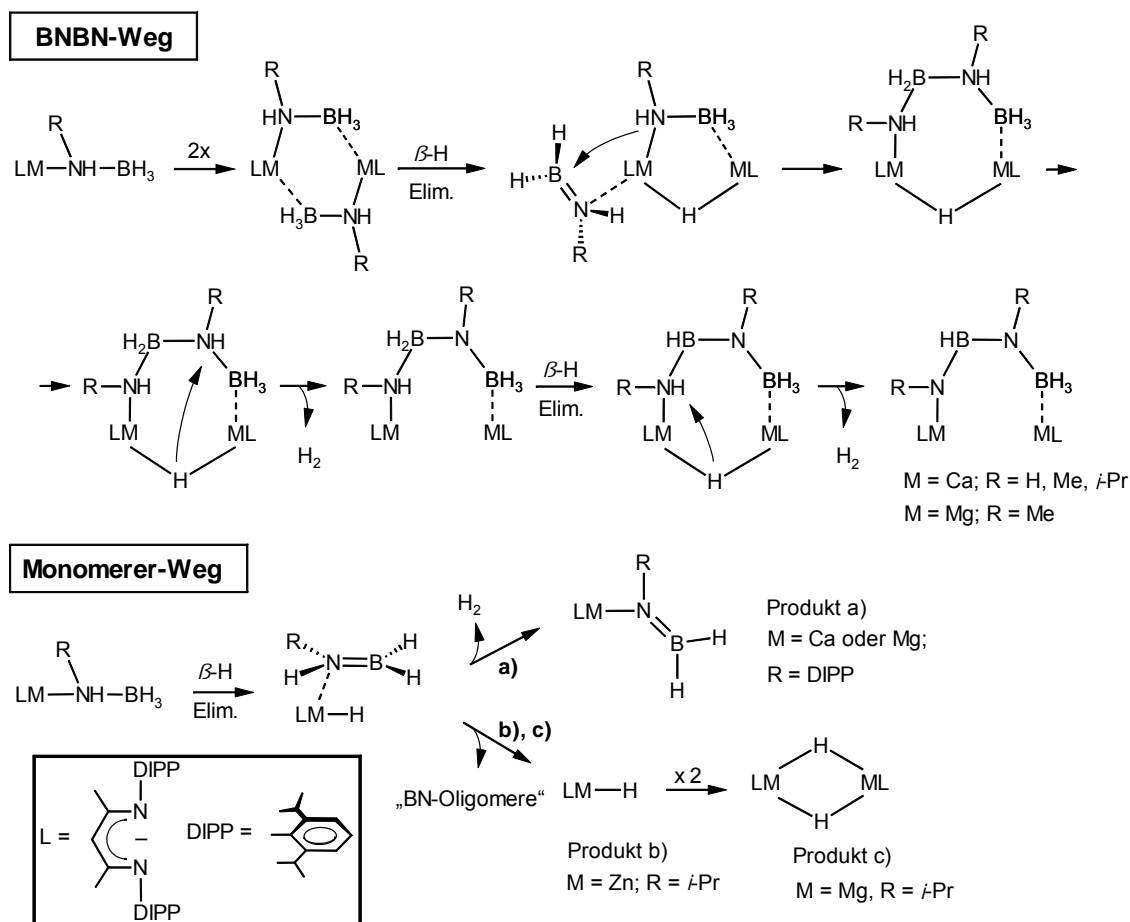


Abbildung 10-4: ORTEP-Plot (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome) und Kalottenmodell von **4**.

Aus den Beobachtungen zur Dehydrogenierung und den isolierten Produkten wurden Zerfallsmechanismen für Metallamidoboran-Komplexe postuliert (Schema 10-2). In diesen Mechanismen sind Metallhydrid-Spezies wichtige Intermediate.

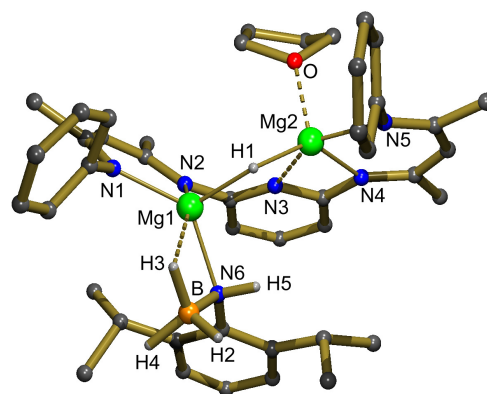
Der BNNB-Weg ist der Hauptzerfallsweg für Metallamidoboran-Komplexe. Dieser Weg stimmt mit theoretischen Rechnungen zum Zerfall von Lithiumamidoboran-Verbindungen überein und konnte durch diese Arbeiten erstmalig experimentell bestätigt werden. Die Schlüsselschritte des Mechanismus sind eine β -Wasserstoffeliminierung und die sich daran anschließende nukleophile Addition des Amidoboran-Ions an das Aminoboran $\text{H}(\text{R})\text{N}=\text{BH}_2$. Ein Zerfall über monomere Intermediate ist jedoch auch möglich (Monomerer-Weg). Über diesen Weg werden vermutlich die Verbindungen mit dem Borylamid-Ion und die isolierten Metallhydrid-Komplexe gebildet. Dieser Weg wird bevorzugt von Metallen wie Zink und Aluminium eingeschlagen, die kovalentere Bindungen zeigen und weniger reaktive Komplexe ausbilden. Der Zerfall von Magnesium- und Calcium-Komplexen verläuft nur mit sperrigen Substituenten und bei hohen Temperaturen über diesen Weg.



Schema 10-2: In dieser Arbeit postulierte Zerfallsrouten für Metallamidoboran-Komplexe.

10.2.4 Synthese und Eigenschaften dinuklearer Magnesiumamidoboran-Komplexe

Um den Einfluss der Aggregation auf den Zerfall zu untersuchen und das Modellsystem besser an die Festkörperstruktur anzupassen, wurden dinukleare Magnesiumamidoboran-Komplexe synthetisiert. Die Verbindungen wurden durch neuartige Bis- β -diketiminat-Liganden stabilisiert, die zwei Metalle binden können. Die Untersuchung des thermischen Zerfalls dieser Komplexe zeigte, dass die Verbindungen bei niedrigeren Temperaturen zerfallen, als die mononuklearen

Abbildung 10-5: Kristallstruktur von **5**. Die meisten H-Atome und *i*-Pr-Gruppen werden zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

(durch den DIPP-nacnac-Liganden stabilisierten) Verbindungen. Dabei erfolgte die Dehydrogenierung der *i*-Pr-substituierten Verbindungen grundsätzlich über den BNBW-Weg. *N*-DIPP-substituierte dinukleare Amidoboran-Komplexe gingen sehr leicht β -Wasserstoffeliminierungen ein. Ein Produkt dieser Reaktionen ist der Komplex **5** (Abbildung 10-5), der ein Modell eines Schlüsselintermediates im Zerfallsmechanismus ist.

Die thermische Dehydrogenierung der dinuklearen, *N*-DIPP-substituierten Amidoboran-Komplexe verläuft wahrscheinlich über einen Pfad, der dem BNBW-Weg ähnlich ist. Ein Endprodukt dieses Zerfallswegs, der Magnesiumhydrid-Komplex **6** (Abbildung 10-6a), konnte strukturell charakterisiert werden.

Synthese und Eigenschaften von Magnesiumhydrid-Cluster-Verbindungen

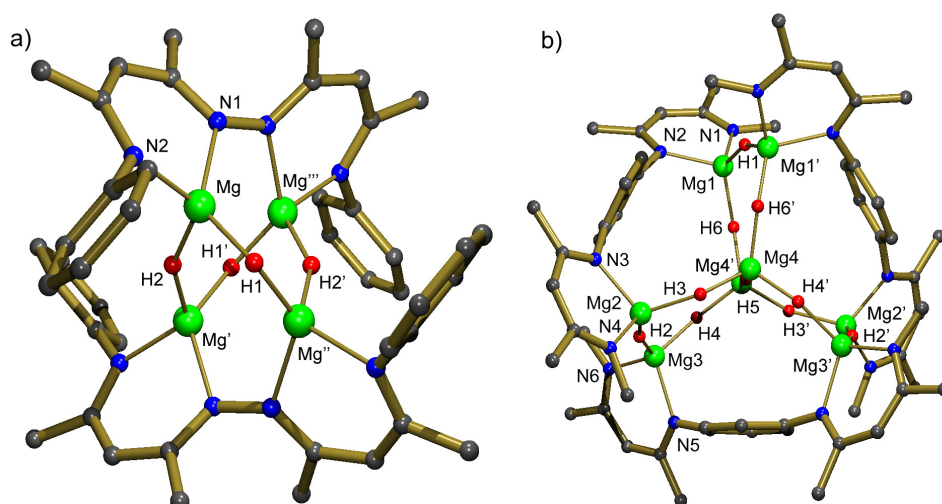


Abbildung 10-6: Kristallstrukturen von a) **6** und b) **7**. Der Grossteil der H-Atome und die *i*-Pr- bzw. DIPP-Gruppen der Liganden werden nicht gezeigt.

Einige Magnesiumhydrid-Cluster-Verbindungen konnten durch Reaktion von dinuklearen *n*-Butylmagnesium-Vorstufen mit Phenylsilan dargestellt werden. Diese Verbindungen besitzen Mg_xH_y -Einheiten im Zentrum und traten auch als Produkte im Zerfall von Magnesiumamidoboran-Komplexen auf. Es konnten vierkernige Komplexe mit einer $[\text{Mg}_4\text{H}_4]$ - und ein Komplex mit einer achtkernigen $[\text{Mg}_8\text{H}_{10}]$ -Einheit isoliert und strukturell charakterisiert werden. Die Verbindungen **6** und **7** (Abbildung 10-6) sind erstaunlich stabil. In Lösung zeigen sie in ihren ^1H NMR-Spektren $^2J(\text{H},\text{H})$ -Kopplungen zwischen chemisch nicht äquivalenten Hydrid-Liganden. Die Verbindung **7** zeigt sogar

bei 100 °C in Toluol- d_8 auf der NMR-Zeitskala keinen Austausch der Hydrid-Liganden. Dies zeigt, dass die Schaufelradstruktur der $[\text{Mg}_8\text{H}_{10}]$ -Einheit in Lösung beibehalten wird und es selbst bei hohen Temperaturen keinen schnellen Austausch der Hydrid-Liganden untereinander gibt. Die dargestellten Cluster könnten als ligandenstabilisierte Formen von MgH_2 betrachtet werden. Sie stellen möglicherweise wertvolle Modellsysteme für die Untersuchung von Mg_xH_y -Wasserstoffspeichersystemen dar.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen der thermischen Dehydrogenierung von Metallamidoboran-Modellverbindungen lieferten wertvolle Einblicke in die Zerfallsmechanismen und -produkte. Die dargestellten Ergebnisse legen nahe, dass die H_2 -Freisetzung aus Metallamidoboran-Komplexen der Form $\text{M}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_n$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$, $n = 1$; $\text{M} = \text{Ca}$, $n = 2$) auch im Festkörper über die in dieser Arbeit dargestellten Pfade verläuft. Neueste Untersuchungen der Dehydrogenierungsprozesse im Festkörper bestätigen dies und liefern Hinweise, dass im Festkörper tatsächlich Verbindungen mit $[\text{N}(\text{R})\text{--BH--N}(\text{R})\text{--BH}_3]^{2-}$ -Einheiten gebildet werden.

11 Anhang

A1 Abkürzungsverzeichnis

AB:	Ammonaboran, NH_3BH_3
Ar:	Aryl
BAM:	Bora-Amidinat, $[\text{N}(\text{R})\text{--BH--N}(\text{R})]^{2-}$
9-BBN:	9-Borabicyclononan
$\text{B}_2(\text{Cat})_3$:	2,2'- <i>ortho</i> -Phenylendioxy-bis-(1,3,2-benzodioxaborol)
$[\text{B}(\text{Cat})_2]^-$:	Bis(catecholato)borat-Anion
BN:	Bornitrid
BNBN-Einheit:	$[\text{N}(\text{R})\text{--BH--N}(\text{R})\text{--BH}_3]^{2-}$ -Einheit
Bnz:	Benzyl
br:	breites Signal
<i>n</i> -BuLi:	<i>n</i> -Butyllithium
bzw:	beziehungsweise
CIPE:	Complex-Induced-Proximity-Effect
Cp:	Cyclopentadienyl-Anion
Cp*:	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl
Cy:	Cyclohexyl-Rest
COT:	Cycloooktatrien
d:	Dublett
DFT:	Dichtefunktional-Theorie
DIPP:	2,6-Diisopropylphenyl
DIPP-nacnac:	$\{\text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N-2,6-}(i\text{-Pr})\text{-C}_6\text{H}_3]_2\}$
DMAT:	2-Me ₂ N- α -Me ₃ Si-benzyl
DPE:	1,1-Diphenylethen
DQF-COSY:	Double Quantum Filtered Correlation Spectroscopy
<i>et al.</i> :	und andere
Et:	Ethyl

GC-MS:	Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie
Gew.-%:	Massenprozent
Gl.:	Gleichung
GOF:	Goodness-of-Fit
HB(Cat):	1,3,2-Benzodioxaborol, Catecholboran
HB(Pin):	4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan, Pinakolboran
Hz:	Hertz
HMBC	Heteronuclear Multibond Correlation
HMPT:	Hexamethylphosphorsäuretriämid
HMQC	Heteronuclear Correlation Through Multiple Quantum Coherence
<i>i</i> -Bu:	<i>iso</i> -Butyl
<i>i</i> -Pr:	<i>iso</i> -Propyl
IR:	Infrarot
J:	Kopplungskonstante im NMR
km:	Kilometer
KZ:	Koordinationszahl
L:	Ligand
m:	Multiplett
<i>M</i> :	Molmasse
Me:	Methyl
Me ₃ Si:	Trimethylsilyl
Mesityl:	1,3,5-Trimethylphenyl
Mes-nacnac:	$\{\text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N-2,4,6-(Me)}_2\text{-C}_6\text{H}_3]_2\}^-$
Mes'-nacnac:	$\{\text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N-2,6-(Me)}_3\text{-C}_6\text{H}_3]_2\}^-$
<i>n</i> -Bu:	<i>n</i> -Butyl
<i>n</i> -BuLi:	<i>n</i> -Butyllithium
NBO:	Natural-Bond-Orbital-Analyse
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
NMR:	Nuclear Magnetic Resonance
NPA:	Natürliche Populations Analyse (natural population analysis)
ORTEP:	Oak-Ridge-Thermal-Ellipsoid-Plot

PGSE:	Pulsed-Gradient-Spin-Echo
Ph:	Phenyl
Pr:	Propyl
ppm:	parts per million
q:	Quartett
quint:	Quintett
$r_{v. d. W.}$:	van-der-Waals-Radius
R, R', R'':	organischer Rest; bzw. wie angegeben
Ref.:	Referenz
Refl.:	Reflexe
RI:	resolution of the identity
ROESY	Rotating Frame Overhauser Enhancement Spectroscopy
s:	Singulett
sept:	Septett
Sdp.	Siedepunkt
<i>t</i> -Bu:	<i>tertiär</i> -Butyl
THF:	Tetrahydrofuran
T _K :	Koaleszenztemperatur
TMEDA:	Tetramethylethylendiamin
Tp ^{<i>p</i>-Tol,Me.} :	Tris(3- <i>p</i> -tolyl-5-methylpyrazolyl)hydroborato-Ligand
vgl.:	vergleiche
VT-Analyse	Variable-Temperatur-Analyse
z. B.:	zum Beispiel
ZPE:	Nullpunktenergie, Zero-Point-Energy

A 2 Kristallstrukturdaten

Alle bereits veröffentlichten Strukturen wurden bei der Cambridge Crystallographic Data Base (CCDB) hinterlegt und können von dort bezogen werden.

A 3 Publikationsliste

Referierte Publikationen

1. Synthesis and Structures of Ytterbium(II) Hydride and Hydroxide Complexes: Similarities and Differences with Their Calcium Analogues, C. Ruspic, J. Spielmann, S. Harder, *Inorg. Chem.* 2007, 46, 5320 – 5326.
2. Hydrocarbon-Soluble Calcium Hydride: A "Worker-Bee" in Calcium Chemistry, J. Spielmann, S. Harder, *Chem. Eur. J.* 2007, 13, 8928 - 8938.
3. Reductions of Ketones with Hydrocarbon-Soluble Calcium-Hydride: Stoichiometric Reactions and Catalytic Hydrosilylation, J. Spielmann, S. Harder, *Eur. J. Inorg. Chem* 2008, 2008, 1480 – 1486.*
4. Calcium Amidoborane Hydrogen Storage Materials: Crystal Structures of Decomposition Products, J. Spielmann, G. Jansen, H. Bandmann, S. Harder, *Angew. Chem.* 2008, 120, 6386 – 6391; *Angew. Chem. Int. Ed* 2008, 47, 6290 – 6295.*
5. Early Main-Group Metal Catalysts for the Hydrogenation of Alkenes with H₂, J. Spielmann, F. Buch, S. Harder, *Angew. Chem.* 2008, 120, 9576 – 9580; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 9434 - 9438.*

6. Hydrogen Elimination in Bulky Calcium Amidoborane Complexes: Isolation of a Calcium Borylamide Complex, J. Spielmann, S. Harder, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, *131*, 5064 – 5065.*
7. Synthesis and structure of a magnesium-amidoborane complex and its role in catalytic formation of a new bis-aminoborane Ligand, J. Spielmann, M. Bolte, S. Harder, *Chem. Commun.* 2009, 6934 – 6936.*
8. Convenient synthesis and crystal structure of a monomeric zinc hydride complex with a three-coordinate metal center, J. Spielmann, D. F.-J. Piesik, B. Wittkamp, G. Jansen, S. Harder, *Chem. Commun.* 2009, 3455 – 3456.*
9. Solid-State and Solution Studies on a β -Diketiminato Zinc Hydride Complex, S. Schulz, T. Eisenmann, D. Schuchmann, M. Bolte, M. Kirchner, R. Boese, J. Spielmann, S. Harder, *Z. Naturforsch. B* 2009, *64*, 1397 – 1400.*
10. Thermal Decomposition of Mono- and Bimetallic Magnesium Amidoborane Complexes, J. Spielmann, D. F.-J. Piesik, S. Harder, *Chem. Eur. J.* 2010, Manuskript akzeptiert.*
11. Preparation of a Magnesiumhydride-Cluster with a Central $[\text{Mg}_8\text{H}_{10}]$ -Unit, J. Spielmann, S. Harder, Manuskript in Vorbereitung.*
12. Decomposition of Bimetallic Magnesiumamidoborane Complexes: β -Hydride Elimination and Preparation of tetranuclear Magnesiumhydride Cluster Compounds, J. Spielmann, S. Harder, Manuskript in Vorbereitung.*

13. Calcium Amidoborane Amine Complexes: Crystal Structures and Thermal Properties, J. Spielmann, Briac J. Tobey, S. Harder, Manuskript in Vorbereitung.*
14. Hydroboration of Alkenes mediated by molecular Calcium Compounds, J. Spielmann, S. Harder, Manuskript in Vorbereitung.*

*: Aus dieser Arbeit entstandene Publikationen.

Vorträge

1. Metal Amidoborane Hydrogen Storage Materials: Characterization of Decomposition Products, J. Spielmann, S. Harder, XVIII EuCheMS Conference on Organometallic Chemistry, Göteborg, Schweden, Juni 2009

Poster

1. Hydrocarbon-Soluble Calcium Hydride: A "Worker-Bee" in Calcium Chemistry, J. Spielmann, S. Harder, 5. Ferrocentage, Kaiserslautern, Februar 2007
2. Hydrogenation of Alkenes with Hydrocarbon-Soluble Hydrides of Early Maingroup Metals, J. Spielmann, S. Harder, IXth Netherlands Catalysis and Chemistry Conference, Noordwijkerhout, Niederlande, März 2007
3. Calcium Amidoborane Hydrogen Storage Materials: Crystal Structures of Decomposition Products, J. Spielmann, S. Harder, 23rd International Conference on Organometallic Chemistry, Rennes, Frankreich, Juli 2008

4. Calcium Amidoborane Hydrogen Storage Materials: Crystal Structures of Decomposition Products, J. Spielmann, S. Harder, 14. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung, Garching/München, August 2008
5. Convenient Synthesis and early Main Group Chemistry of a new Bora-Amidinate Ligand, D. F.-J. Piesik, J. Spielmann, S. Harder, XVIII EuCheMS Conference on Organometallic Chemistry, Göteborg, Schweden, Juni 2009
6. Investigations of a Novel Bora-Amidinate Ligand in Lanthanide Chemistry, S. Range, J. Spielmann, D. F.-J. Piesik, S. Harder, 7th International Conference on f-Elements, Köln, Deutschland, August 2009
7. Thermal Decomposition of Mono- and Bimetallic Magnesium Amidoborane Complexes, J. Spielmann, D. F.-J. Piesik, S. Harder, XIth Netherlands Catalysis and Chemistry Conference, Noordwijkerhout, Niederlande, März 2010

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Anwendung von molekularen Calcium-Verbindungen in der Katalyse und der Wasserstoffspeicherung“

selbst verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen benutzt habe, und dass die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht wurde.

Essen, im Mai 2010

Danksagung

Als erstes möchte ich Herrn Prof. Dr. Sjoerd Harder für die Betreuung dieser Arbeit und die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe danken. Die vielen Ratschläge und die ausgiebigen fachlichen Diskussionen haben sehr zum Gelingen beigetragen. Außerdem möchte ich mich an dieser Stelle für die Ermittlung der Röntgenstrukturdaten bei ihm bedanken.

Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Dr. Stephan Schulz für die Übernahme des Zweitgutachtens und Herrn Prof. Dr. Matthias Westerhausen für die Übernahme des Drittgutachtens.

Ein besonderer Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. Roland Boese und Herrn Dieter Bläser für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen. Herrn Prof. Dr. Georg Jansen danke ich für die Durchführung der quantenmechanischen Berechnungen und die Möglichkeit zur Diskussion über dieselbigen.

Herrn Werner Karow danke ich für die Durchführung der GC-MS-Analysen und die Diskussionsbereitschaft über die Ergebnisse

Ich danke Herrn Heinz Bandmann, Dr. Thorsten Schaller und Herrn Manfred Zähres für die Aufnahme der 500 MHz NMR-Spektren und ihre ständige Diskussionsbereitschaft. Frau Ursula Giebel danke für die Einweisung am 300 MHz-NMR-Spektrometer und ihre fortwährende Hilfsbereitschaft bei technischen Problemen mit dem Spektrometer.

Ebenfalls danke ich Frau Kerstin Brauner sowie Frau Veronika Hiltenkamp für die Messungen der Elementaranalysen.

Herrn Dr. Frank Buch, Frau Julia Intemann, Herrn Dr. Lars Orzechowski, Herrn Dominik Naglav, Herrn Dr. Dirk F.-J. Piesik, Herrn Sven Range, Herrn Dr. Christian Ruspic, Herrn Briac J. Tobey und Herrn Bernd Wittkamp danke ich für die zahlreichen

fachlichen Diskussionen, sowie für die permanente Hilfsbereitschaft und alles nicht die Chemie betreffende. Mein Dank gilt zusätzlich den Mitarbeitern der Arbeitskreise Epple und Schulz für die gute Zusammenarbeit

Besonders herzlich möchte ich mich bei meiner Familie, Familie te Heesen und meiner Freundin Romina Bonn für ihre ständige Unterstützung und ihr Vertrauen in mich bedanken.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Jan Spielmann
Walkmühlenstr. 117
45470 Mülheim

Geb. am 21. 05. 1981 in Mülheim
ledig, deutsch

Studium

seit Januar 2007
Promotion an der Universität Duisburg-Essen in anorganischer Chemie

September 2001 – November 2006
Studium der Chemie an der Universität Duisburg-Essen
Abschluss: Diplom

Wehrersatzdienst

September 2000 – Juni 2001
Wehrersatzdienst bei der Lebenshilfe e. V.

Schulbildung

September 1987 – Juni 2000
Besuch der Grundschule und des Gymnasiums in Mülheim
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife